

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Roland BOISTELLE

Attaché de Recherche au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution

à la connaissance des formes de croissance
du chlorure de sodium

DEUXIÈME THÈSE

Production d'ultra vide dans des systèmes de petites dimensions

Soutenues le 6 mai 1966, devant la Commission d'examen

MM. J. BOLFA

Président

R. HOCART

X. DUVAL

R. KERN

B. HONIGMANN

} *Examineurs*

Invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Roland BOISTELLE

Attaché de Recherche au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution
à la connaissance des formes de croissance
du chlorure de sodium

DEUXIÈME THÈSE

Production d'ultra vide dans des systèmes de petites dimensions

Soutenues le 6 mai 1966, devant la Commission d'examen

MM. J. BOLFA

Président

R. HOCART

X. DUVAL

R. KERN

}

Examineurs

B. HONIGMANN

Invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Doyen

M. AUBRY

Assesseur

M. GAY

Doyens honoraires

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION, ROUBAULT.

Professeurs honoraires

MM. CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER, WAHL, ECHEVIN.

Maitres de conférences honoraires

MM. LIENHART - PIERRET

Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	MM. GAYET	Physiologie animale
DELSARTE	Analyse supérieure	MALAPRADE	Chimie
ROUBAULT	Géologie	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Mécanique appliquée
BARRIOL	Chimie théorique	KERN	Minéralogie
BIZETTE	Physique	BASTICK	Chimie
GUILLEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
GIBERT	Chimie Physique	NEEL	Chimie organique ind.
LEGRAS	Mécanique rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	WEPPE	Minéralogie appliquée
NICLAUSE	Chimie générale	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	CONDE	Zoologie
SUHRER	Physique expérimentale	STEPHAN	Zoologie
HILLY	Géologie	EYMARD	Calcul dif. et int.
LE GOFF	Génie chimique	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	CAPELLE	Mécanique rationnelle
HEROLD	Chimie minér. indust.	MANGENOT	Botanique
SCHWARTZ	Exploitation minière	Mme HERVE	M. M. P.

Maitres de conférences et professeurs sans chaire

MM. GOSSE	Mécanique physique	MM. DEVIOT	Physique du solide
ROCCI	Géologie	BLAZY	Minéralogie appliq. (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	BALESDENT	Thermo. chim. appliquée
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	JANOT	Physique M.P.C (Epinal)
MM. GUDEFIN	Physique	JACQUIN	Pédologie et chim. agric.
HORN	Physique propédeutique	CACHAN	Entomologie appli. (ENSA)
FRENTZ	Biologie animale	N.	Probab. et statistiques
AUROUZE	Géologie	N.	Mécanique (I.S.I.N.)
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	N.	Physique M.G.P.
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	N.	Mathématiques
FELDEN	Phys. théor. et nucl.	N.	Mécanique expérimentale
FLECHON	Physique M.P.C.	N.	Génie chimique
VIGNES	Métallurgie	N.	Math. propédeutique
Mlle HUET	Math. S.P.C.N.	N.	Math. S.P.C.N.

Secrétaire principal

C. CARON

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MONSIEUR R. KERN

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

en témoignage de respectueuse reconnaissance.

A MA FEMME

A MES PARENTS

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy sous la direction de Monsieur le Professeur R. Kern.

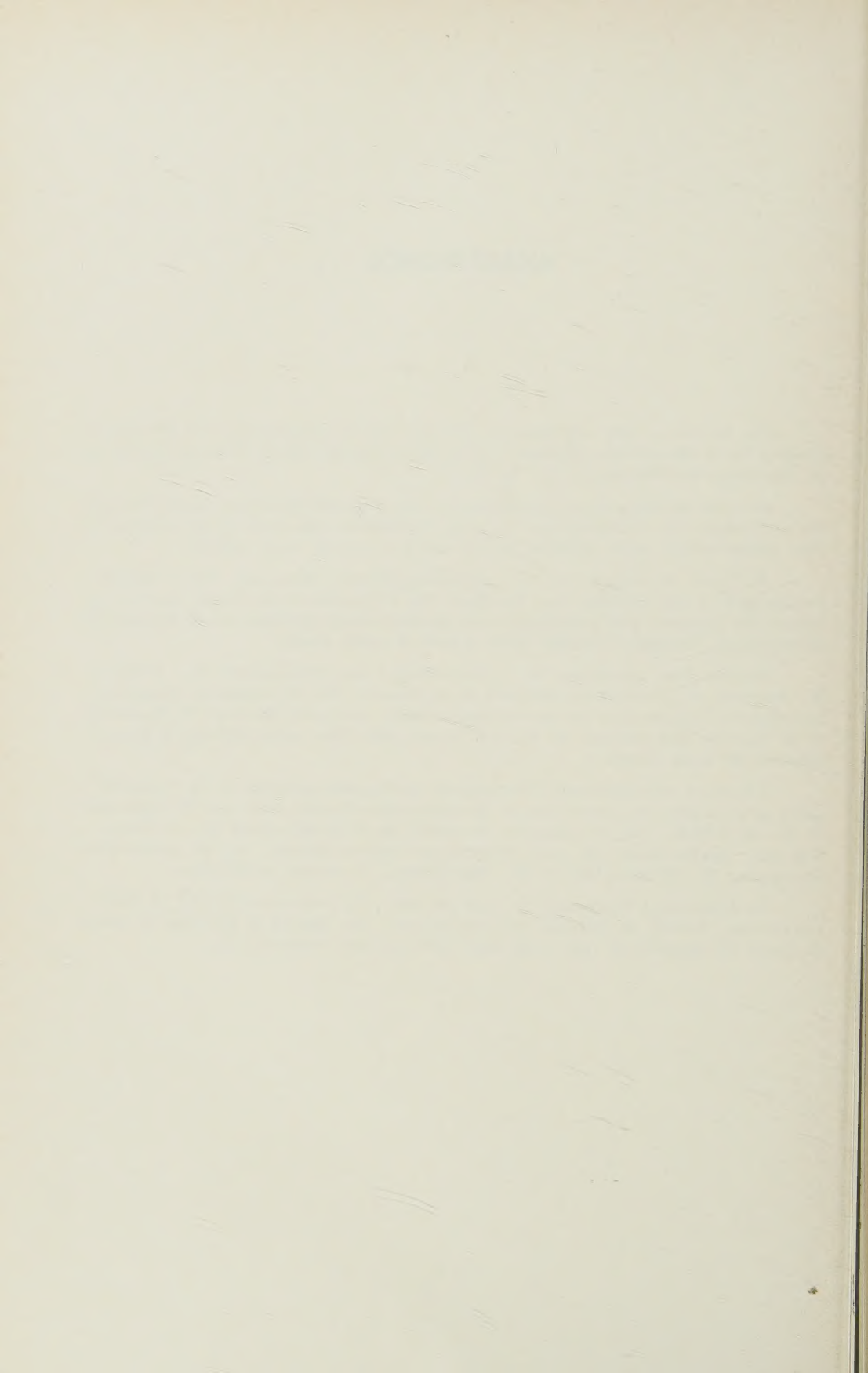
Je suis heureux de lui témoigner ici ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire, et pour l'attention constante qu'il a portée à mes recherches, sans laquelle ce travail n'aurait pu être réalisé.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.C. Monier, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen, pour avoir bien voulu assurer mon parrainage auprès du Centre National de la Recherche Scientifique, et pour l'intérêt qu'il a pris à cette étude.

Parmi les membres du Laboratoire, que Messieurs M. Bienfait, M. Redouté, R. Gindt et G. Mattern avec lesquels j'ai été amené à travailler, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance, ainsi que Monsieur Y. Dusauroy et le Service Scientifique du Film à Paris pour leur aide efficace à la réalisation de deux films.

Au cours des différents "Séminaires de Cristallographie de la Schlucht", ainsi qu'au cours des réunions de la Recherche Coopérative sur Programme n° 14 du CNRS, j'ai pu discuter en détail de la progression de ce travail. Que les participants de ces différentes manifestations, et en particulier Messieurs B. Mutaftschiev et B. Honigmann, en soient remerciés.

Le Personnel Technique du Laboratoire m'a beaucoup facilité la tâche, aussi bien durant la période des recherches que durant la période de mise au point du manuscrit. Qu'il en soit cordialement remercié ici.



I. — INTRODUCTION

Un cristal qui croît dans un milieu fluide présente un ensemble de faces planes, dont l'apparition dépend des conditions du système. La cristallographie n'étudie que les rapports entre ces différentes faces, la structure cristalline et les propriétés physiques des cristaux. Elle ignore les relations causales qui existent entre l'apparition des faces et les conditions du système, et ne peut donc s'intéresser aux mécanismes de la croissance des cristaux.

En cristallographie, on appelle forme d'un cristal l'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres par le jeu des éléments de symétrie de sa classe de symétrie ; en croissance cristalline, on désigne sous le terme faciès l'ensemble des formes qui apparaissent sur un cristal dans des conditions déterminées. Du point de vue de la théorie de la croissance cristalline, il convient ici de bien faire la distinction entre faciès d'équilibre et faciès de croissance.

I.1 - FACIES D'EQUILIBRE, FACIES DE CROISSANCE

La notion de faciès d'équilibre relève de la thermodynamique et le cristal répond à la condition d'un minimum de l'énergie libre de surface selon la relation de Curie-Gibbs [1] [2]

$$\sum S_j \sigma_j = \text{minimum}$$

à pression, température et volume constants, avec S_j et σ_j les aires et les énergies spécifiques de surface des faces j du cristal, la somme étant étendue à tout le faciès.

En explicitant avec Volmer [3] ce problème de minimum, on aboutit au théorème de Wulff [4] :

$$\sigma_j/h_j = \Delta\mu/2v$$

avec v le volume molaire du cristal, h_j les distances centrales des faces j et $\Delta\mu = \mu - \mu_s$ la différence entre les potentiels chimiques de la phase mère sursaturée et saturée. $\Delta\mu$ est une quantité indépendante de j , ce qui signifie que la concentration autour du cristal est uniforme.

Le faciès d'équilibre se construit alors de la manière suivante. A partir d'un point situé à l'intérieur du cristal on mène les normales à toutes les faces possibles, normales sur lesquelles on reporte des longueurs h_j proportionnelles aux énergies spécifiques de surface σ_j . Les plans normaux, menés par l'extrémité de ces segments, délimitent alors un certain nombre de poly-

èdres convexes, emboîtés les uns dans les autres, et dont le plus petit représente le faciès d'équilibre du cristal.

L'équilibre en question est en général un équilibre instable (maximum de l'énergie libre), et le faciès est celui du cristal appelé germe critique. Pour chaque sursaturation $\Delta\mu$ considérée, la relation précédente détermine la dimension absolue de ce germe critique. Elle montre aussi que, toutes choses égales par ailleurs, le faciès d'équilibre reste homothétique à lui-même lorsque la sursaturation $\Delta\mu$ change. La constance du faciès d'équilibre, quand $\Delta\mu$ varie, sera pour nous la propriété essentielle qui caractérise ce faciès.

Aux températures pas trop élevées, toutes les faces du faciès d'équilibre avancent par couches successives (croissance latérale). Ces faces sont dites du type F (Flatted faces). Les faces n'appartenant pas au faciès d'équilibre ne progressent pas par extension latérale de couches. Elles se divisent en deux groupes : faces S (Stepped faces) et faces K (Kinked faces). Ceci est la deuxième caractéristique essentielle du faciès d'équilibre. Cette proposition a été mise en évidence par Stranski et Kaischew [5] [6] [7] et se vérifie dans tous les calculs effectués sur des modèles énergétiques [8].

Contrairement au faciès d'équilibre, le faciès de croissance est conditionné par un processus cinétique, le jeu relatif des vitesses de croissance. Toutes les conditions du système restant constantes, les faciès successifs du cristal peuvent rester homothétiques (faciès stationnaire de croissance). Par contre si la sursaturation $\Delta\mu$ change il n'y a plus lieu de penser que le faciès de croissance reste invariable. Dans ce cas l'égalité des potentiels chimiques (des concentrations) des différentes faces n'est plus conservée.

Les deux mécanismes fondamentaux de la croissance des faces d'un cristal sont d'une part la croissance par germination bidimensionnelle [9], et d'autre part la croissance par spirale selon le mécanisme de Frank [10]. Ces deux mécanismes ne peuvent cependant se manifester que sur les faces capables de croître par couches successives. On voit alors qu'il existe une relation entre les faces du faciès de croissance et les faces du faciès d'équilibre. Ne peuvent se trouver sur le faciès de croissance que les faces appartenant au faciès d'équilibre. Le faciès de croissance peut cependant ne pas contenir toutes ces faces. Certaines peuvent être plus ou moins développées, d'autres peuvent manquer ; ceci dépend du détail des mécanismes de croissance (nombre et qualité des dislocations du cristal, etc...).

Les deux notions faciès de croissance et faciès d'équilibre ont évidemment même importance théorique. Celle de faciès d'équilibre en soi semble cependant purement académique, car la réalisation pratique du faciès d'équilibre ne peut être faite que très difficilement et dans des conditions bien particulières (Méthode des fluctuations de température [11] et méthode des gouttelettes [12] [13] [14] pour la solution). La notion de faciès d'équilibre garde seulement sa valeur pratique grâce à sa relation, signalée plus haut, avec le faciès de croissance. Le faciès de croissance est celui que l'on observe couramment ; ses manifestations sont évidemment plus compliquées.

Dans le présent travail sur les halogénures alcalins du type structural NaCl, nous avons abordé l'étude des mécanismes de croissance au moyen des phénomènes de changement de faciès que l'on observe en solution. Cette étude a été faite en fonction des paramètres qui conditionnent l'apparition des faces cristallines, à savoir la nature du solvant, la sursaturation et l'adsorp-

tion de substances étrangères sur le cristal. Les phénomènes observés en solution sont en effet d'une richesse bien supérieure à ceux qui se manifestent en phase vapeur. Là, le faciès de croissance est en général indépendant de la sursaturation, exception faite de la cristallisation de la glace [15] et de quelques manifestations très particulières comme la formation de dendrites, de whiskers [16].

I.2 - FACIES DE CROISSANCE ET SURSATURATION

Une partie de ce travail concerne la croissance des cristaux du type structural NaCl dans un solvant dipolaire. Les travaux en solution de Kern [17] [18] [19] [20] ont montré que pour les cristaux de ce type structural, ainsi que pour ceux du type CsCl et CaF_2 , et quelques autres cristaux ioniques, il se dégage une loi d'observation simple qui lie le faciès de croissance à la sursaturation globale du milieu. En dessous d'une certaine sursaturation critique, les faces qui apparaissent sont celles qui en phase vapeur croîtraient par extension latérale de couches (faces F). Au delà de cette sursaturation critique, apparaissent les faces qui en phase vapeur ne pourraient croître par extension latérale de couches (faces S et K). Pour le type NaCl qui nous intéresse ici, ce sont les faces (100) qui apparaissent à faible sursaturation, alors qu'au delà de la sursaturation critique apparaissent les faces (111).

Du point de vue expérimental, notre but est d'étudier ce phénomène de manière plus détaillée. Nous préciserons les sursaturations critiques et montrerons que dans un solvant dipolaire les faces (111) croissent par couches. En phase vapeur, ces faces ne peuvent croître par couches, étant du type K. Du point de vue théorique, notre but sera de montrer comment un solvant dipolaire peut transformer le caractère de croissance de ces faces, grâce à ses interactions avec les surfaces cristallines.

I.3 - FACIES DE CROISSANCE ET ADSORPTION ETRANGERE

Les faciès de croissance en phase vapeur et en solution sont très sensibles à l'adsorption d'une substance étrangère sur les faces du cristal. Les premières études expérimentales, comme les premières interprétations, concernent la croissance en solution. Elles ne font que signaler les effets et recherchent uniquement une relation de cause à effet basée sur des notions cristallographiques, sans se soucier des mécanismes qui président aux phénomènes.

La première hypothèse est due à Gaubert [21] et elle exprime que le changement de faciès d'une espèce cristalline est dû à la syncristallisation de l'impureté et du cristal, par formation d'un cristal mixte anomal. De ses travaux ultérieurs, [22], il ressort que changement de faciès et épitaxie doivent être deux phénomènes liés.

Bunn [23] et Royer [24] [25] [26] [27] vérifièrent cette dernière hypothèse en étudiant le changement de faciès réciproque de deux espèces cristallines prises tout à tour comme cristal ou impureté. Royer arrive à la conclusion phénoménologique qu'entre ces deux espèces cristallines il doit exister une maille commune, simple ou multiple, quasi identique en forme et en dimension. Les idées de Bunn sont plus causales. Selon lui, les relations épitaxiales qu'il parvient à mettre en évidence entre l'urée d'une part et NaCl ou NH_4Cl d'autre part, ne seraient que le résultat de l'existence d'une couche

d'adsorption qui ralentit la croissance de certaines faces du cristal (spécificité de l'adsorption).

Seifert [28], sur l'exemple NaCl-glycocolle, précise par la suite la notion de couche d'adsorption temporaire conditionnée cristallochimiquement, et met en évidence de manière qualitative son rôle dans le mécanisme de la croissance cristalline. L'incorporation de particules étrangères dans le cristal n'est plus une condition indispensable au changement de faciès. Une démonstration très nette de cette idée est fournie par les phénomènes de décroissance concave [29] [30].

Notons enfin que dans ce domaine la littérature est extrêmement abondante et que nous n'avons signalé ici que les travaux les plus marquants. On pourra se référer au livre de Buckley [31] et à l'article récent de Hartman [32] qui donnent un aperçu très détaillé des études effectuées sur les changements de faciès en solution.

A l'opposé de ces travaux d'interprétations cristallochimiques, se situent les travaux d'ordre théorique et généraux. Il y a lieu de distinguer à nouveau faciès d'équilibre et faciès de croissance, c'est-à-dire les études thermodynamiques et les études cinétiques.

A l'équilibre thermodynamique, le théorème de Gibbs [33], dérivant directement du second principe, indique que l'adsorption positive sur les surfaces provoque toujours une diminution de l'énergie spécifique de surface :

$$d\sigma = - n_s \theta \, kT \, dc_1/c_1$$

avec n_s le nombre total de sites accessibles de la surface, θ le degré de recouvrement et c_1 la concentration en impureté de la phase ambiante. Si pour une température donnée, le degré de recouvrement θ de la surface en particules étrangères s'exprime par un isotherme d'adsorption $\theta = f(c_1)$, l'abaissement $d\sigma$ est lié directement à la teneur en impureté du système [34]. Les isothermes d'adsorption sur les différentes faces j du cristal peuvent présenter une certaine spécificité : $\theta_j = f_j(c_1)$ et il en résulte un abaissement spécifique des énergies de surface :

$$d\sigma_j = - n_s f_j(c_1) \, k \, T \, dc_1/c_1$$

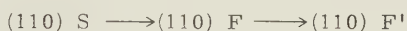
Le théorème de Wulff

$$(\sigma_j - \Delta\sigma_j)/h_j = \Delta\mu/2v$$

conduit alors au faciès d'équilibre dont le polyèdre peut être considérablement modifié par rapport à celui du milieu pur.

Stranski et son école [35] [36] [37] [38] ont fait une étude détaillée de la stabilité des faces d'un cristal en présence de l'adsorption. En considérant un cristal de Kossel (cubique simple, forces entre premiers voisins) en l'absence d'adsorption étrangère, le faciès d'équilibre ne comprend que la forme {100}. Les couches qui peuvent exister sur {100} sont bordées par des lisières stables de directions $\langle 100 \rangle$, c'est-à-dire des lisières dont l'énergie spécifique ρ est positive. Les faces qui n'appartiennent pas au faciès d'équilibre pourraient supporter des couches qui sur (hk0) auraient une seule direction de lisière stable et sur (hkl) n'en auraient aucune. A l'équilibre thermodynamique, ces couches n'existent pas sur ces faces qui sont respectivement du type S et K.

En considérant des isothermes d'adsorption du type Langmuir pour les particules étrangères dans les différents sites du cristal, l'étude de la stabilité des faces et des lisières est relativement simple. En effet, si ces particules n'ont des interactions qu'avec les premiers voisins du cristal, il suffit de distinguer trois sites d'adsorption (les trois sites de Kossel), donc de mettre en oeuvre trois isothermes d'adsorption seulement. Selon la concentration en impureté de la phase ambiante, les degrés de recouvrement des trois sites sont très différents. Le changement du faciès d'équilibre peut alors être étudié en fonction de c_1 . Stranski trouve que lorsque la face (111) apparaît sur le faciès d'équilibre, elle peut supporter des couches ayant des lisières $\langle 110 \rangle$ stables. En même temps, les couches de la face (100) présentent à la fois des lisières $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Pour des concentrations c_1 encore plus grandes, la face (100) disparaît du faciès d'équilibre. En résumé, cette étude fondamentale révèle que les faces d'un cristal tout en disparaissant ou apparaissant sur le faciès d'équilibre, changent de caractère du point de vue mécanisme. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration c_1 en impureté on a le schéma suivant :



Du point de vue de la cinétique de croissance, les phénomènes sont bien plus difficiles à analyser et les résultats sont beaucoup plus incomplets. Jusqu'à ce jour, on n'a considéré que l'action des impuretés sur les faces F ; l'apparition d'une nouvelle face n'appartenant pas au faciès d'équilibre (K ou S) n'a pas été envisagée. Schématiquement, il y a lieu de classer les impuretés qui s'adsorbent en deux catégories : celles dont le temps de séjour τ sur la surface est grand par rapport à la vitesse d'avancement des gradins, et celles pour lesquelles il est court.

Pour les temps de séjour τ très longs sur la face F, les particules adsorbées peuvent être considérées comme immobiles, ancrées par rapport aux couches qui avancent ou qui naissent. Selon Cabrera et Vermilyea [39], les fronts des couches doivent filtrer à travers la palissade des particules adsorbées. Si n_s est le nombre de sites accessibles par unité de surface, et si θ est le degré de recouvrement, le nombre de particules adsorbées par unité de surface est $n_s \theta$. Ces particules sont alors séparées par une distance moyenne $(n_s \theta)^{-1/2}$ et pour filtrer à travers elles le front de croissance doit s'incurver et prendre un rayon de courbure r tel que $r < 1/2(n_s \theta)^{-1/2}$. Cela signifie que la couche ne peut avancer que pour une sursaturation $\Delta\mu$ supérieure à la sursaturation critique $\Delta\mu_c$ qui correspondrait à un germe critique dont le rayon de courbure r serait inférieur à $1/2(n_s \theta)^{-1/2}$. La vitesse latérale R_1 du gradin serait alors :

$$R_1 \sim 0 \text{ pour } \Delta\mu < \Delta\mu_c$$

$$R_1 \sim R_{(o)} [1 - (n_s \theta)^{1/2} 2 \rho v / \Delta\mu]^{1/2} \text{ pour } \Delta\mu < \Delta\mu_c$$

avec $R_{(o)}$ la vitesse latérale du gradin en l'absence d'impuretés, ρ l'énergie spécifique de lisière du gradin et v le volume molaire du cristal.

Selon Bliznakov [40] et Chernov [41], l'autre cas extrême serait celui d'un temps de séjour τ , court sur les faces F mais long dans les sites du pas répétable des gradins. L'activité d'un gradin est diminuée par l'adsorption et on a :

$$R_1(c_1) = R_{(0)} - [R_{(0)} - R_{(\infty)}] \theta(c_1)$$

avec $\theta(c_1)$ le degré de recouvrement des sites du pas répétable pour la concentration c_1 en impureté, $R_{(0)}$ la vitesse latérale du gradin en l'absence d'impuretés et $R_{(\infty)}$ celle pour laquelle le degré de recouvrement de ces sites serait total.

Les études signalées ici complètent tant bien que mal les études thermodynamiques qui ont été poussées beaucoup plus loin. La connaissance des chaleurs d'adsorption dans les différents sites, faces, gradins, sites du pas répétable, permet de préciser les degrés de recouvrement θ et les temps de séjour τ . Des considérations cristallochimiques, faites sur les structures respectives entre sites et particules adsorbées, doivent pouvoir préciser ces chaleurs d'adsorption.

Sans aller aussi loin, il est nécessaire de pouvoir interpréter sur les bases cristallochimiques, mais en se raccordant aux théories thermodynamiques et cinétiques, l'apparition des faces des types K et S sur les faciès d'équilibre et de croissance. Selon la théorie des P B C de Hartman et Perdok [42] [43] [44], il est possible d'identifier à partir de la structure cristalline, les faces qui appartiennent respectivement aux types F, S et K. Les chaînes périodiques de liaisons (P B C) étant trouvées dans le cristal par des considérations et des calculs cristallochimiques, ces faces sont respectivement définies comme ayant soit, deux ou plus de deux P B C, soit un seul P B C, soit aucun P B C.

L'apparition d'une face S ou K sur le faciès d'équilibre, selon une idée émise par Wolff [45], nécessiterait alors la création par adsorption étrangère sur ces faces, respectivement d'un ou deux nouveaux P B C. Hartman et Kern [46] [32] ont précisé que de nouvelles chaînes de liaisons P B C sur une face K ou S demandent à ce qu'existent :

- 1/ des liaisons d'adsorption entre les particules de l'impureté et de la face,
- 2/ des chaînes de liaisons latérales dans la couche d'adsorption,
- 3/ des concordances paramétriques entre la couche adsorbée et la face du cristal.

Ce travail rejoint par le point 1 les conditions nécessaires utilisées par Stranski [35] dans ses études thermodynamiques ; les liaisons latérales dans la couche d'adsorption (point 2) renforcent la stabilité de celle-ci et il peut en découler le point 3, c'est-à-dire les conclusions de Bunn et Royer. La formation de composés bidimensionnels d'adsorption serait ainsi la condition nécessaire à l'apparition de nouvelles faces sur les faciès d'équilibre et de croissance.

Dans ce travail, nous étudions l'influence de l'adsorption étrangère sur le faciès de croissance des cristaux. Du point de vue expérimental, nous nous bornons cependant à l'étude des effets d'un certain nombre de substances étrangères sur le faciès des cristaux de la seule espèce cristalline NaCl. Ces substances provoquent les faciès les plus variés, et dans chaque cas nous

précisons de manière quantitative les conditions expérimentales : sursaturation et concentration en impureté. Du point de vue théorique, nous faisons appel aux trois conditions nécessaires selon Hartman et Kern à l'obtention des phénomènes de changement de faciès. Ceci signifie que nous recherchons les relations qui existent entre la structure des composés bidimensionnels d'adsorption et la structure des nouvelles faces cristallines créées par l'impureté.

II. — DONNÉES EXPÉRIMENTALES SUR FACIES DE CROISSANCE ET SURSATURATION

Halogénures alcalins du type NaCl

II.1 - INTRODUCTION

L'étude expérimentale que nous abordons ici sur les cristaux d'halogénures alcalins du type structural NaCl est motivée par la possibilité de faire croître ces espèces aussi bien dans la phase vapeur, le bain fondu, qu'en diverses solutions ; de plus, la simplicité de la structure ainsi que le caractère des liaisons ont montré déjà par le passé qu'il était possible d'effectuer des calculs avec une précision jamais atteinte sur d'autres espèces cristallines.

La croissance des cristaux du type NaCl en phase vapeur pure fait apparaître d'une façon très monotone les faces (100), dont les couches de croissance ont été révélées par les méthodes interférométriques jusqu'à des hauteurs de gradins de 50 Å environ, et de manière très détaillée par la méthode de décoration des surfaces jusqu'au gradin de hauteur $a/2$ [47] [48] [49]. En phase vapeur, les autres faciès de croissance n'apparaissent jamais sur ces cristaux.

Dès 1928, Stranski [50] [51] avait analysé ces phénomènes de très près par des calculs énergétiques et avait montré que seules les faces (100) croissent par couches, alors que toutes les autres croîtraient, si elles apparaissaient, soit en ne restant pas parallèles à elles-mêmes (unwiederholbar), c'est-à-dire de manière diffuse, soit en restant parallèles à elles-mêmes mais en changeant leur profil (wiederholbar vergrößert).

Aucun changement de faciès dans le sens où nous l'entendons, c'est-à-dire apparition de faces nouvelles sur le faciès de croissance, n'est à signaler en phase vapeur lorsque la sursaturation du milieu augmente. Cependant, aux très fortes sursaturations, la diffusion volumique peut produire une inhomogénéité de sursaturation le long des faces du cristal et conduire à un développement exagéré des sommets qu'on appelle formation dendritique [52].

La croissance de ces halogénures alcalins dans le bain fondu est moins bien comprise, d'une part parce que l'état liquide l'est bien moins, et d'autre part parce que les liaisons dans l'interface solide-bain fondu sont difficiles à caractériser. Du point de vue expérimental se posent d'autres problèmes dont celui de l'évacuation de la chaleur de cristallisation qui perturbe les observations. Les formes sont en général très arrondies, probablement parce que le cristal épouse la forme des isothermes et que les conditions extérieures l'obligent à présenter une infinité de faces. Selon la surfusion du bain, peuvent cependant apparaître des facettes, planes dans le cas de (100) et légèrement arrondies dans le cas de (110) [53] [54] [55].

Ici, nous nous intéressons à la croissance des cristaux du type structural NaCl dans un solvant dipolaire. La première observation qualitative de change-

ment de faciès avec la sursaturation fut signalée dès 1900 par Johnsen [56] sur l'espèce NaCl en solution aqueuse pure. Parmi une collection de cristaux de forme {100}, quelques uns présentaient la forme {111}. Comme les conditions exactes de l'expérience n'étaient pas connues, Johnsen attribuait ce changement de faciès à une inhomogénéité de la sursaturation de la solution, la forme {111} étant due à des conditions de sursaturation plus élevées.

En 1953, Kern [17] reprenait systématiquement l'étude de ce phénomène et pouvait montrer que, lorsque le degré de sursaturation β^* de la solution dépasse une certaine valeur critique β_c , les cristaux présentent spontanément la forme {111}, alors qu'à faible sursaturation ils ne présentent que la forme {100}. Dans l'introduction, nous avons signalé que ce phénomène est assez général et que l'on peut énoncer une loi d'observation simple pour un certain nombre de types structuraux. L'interprétation donnée par Kern était basée sur l'interaction du solvant et des faces du cristal ; puisque le changement de faciès se produit toujours à une sursaturation très élevée, la solution est en général 20 à 30 % plus concentrée, et l'auteur imaginait un changement de structure de la solution correspondant à un changement de l'état de solvation des différentes faces.

De nombreuses études ont été faites également sur NaCl en solution aqueuse à l'aide de la méthode des sphères due à Artémiew [57], méthode qui a l'avantage de permettre l'observation à priori de toutes les faces du cristal au début de la croissance. Selon Neuhaus [58], n'apparaissent sur les sphères de NaCl que les faces (100) (110) (120) et (111), les pôles des autres faces étant des zones arrondies. Les faces (100) et (111) sont lisses et brillantes alors que les faces (110) et (120) présentent une certaine striation selon la direction $\langle 001 \rangle$. Lors de la croissance, toutes les faces disparaissent sauf les faces (100) qui constituent le faciès stationnaire de croissance. La face (111) est la dernière à disparaître ; elle reste pratiquement plane pendant ce processus.

Les études à sursaturation élevée sont difficilement accessibles par cette méthode. Schüz [59] [60] cependant a pu mesurer sur des sphères de KCl la vitesse d'avancement des faces (100) et (111) en fonction de la sursaturation de la solution, et constater l'inversion du rapport des vitesses de croissance de ces faces pour une sursaturation relative de 0,07 %. Pendant la croissance, l'état de surface des faces (111) ne reste pas identique à lui-même, et dans les conditions de Schüz se développent sur ces faces des pointements pyramidaux limités par des facettes (100).

Les expériences de Neuhaus et Kern montrent qu'en solution aqueuse la face (111) de NaCl peut croître en restant parallèle à elle-même, contrairement à ce que l'on connaît de la croissance de cette face à partir de sa phase vapeur. Dès 1924, Spangenberg [61] avait émis l'idée que le solvant interagissait de manière différente avec cette face qu'avec toutes les autres. Le but de ce chapitre est de préciser expérimentalement le changement du faciès de croissance des cristaux du type NaCl dans deux solvants dipolaires, l'eau et la formamide, d'une part par la mesure des sursaturations critiques du changement de faciès, et d'autre part par la mesure des vitesses d'avancement des faces (100) et (111). L'étude théorique tendra avant tout à montrer que les faces (111) peuvent croître par couches en présence de molécules dipolaires.

(*) $\beta = c/c_s$, où c et c_s sont respectivement les concentrations actuelle et à saturation de l'espèce cristalline.

II.2 - RESULTATS QUALITATIFS

II.2.1 - Phénomènes types

II.2.1.1 - Cristaux $< 1/10$ mm

Pour obtenir le changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$, il faut qu'il existe au moment de la formation des cristaux un degré de sursaturation $\beta > \beta_c$. En fait, la transformation $\{100\} \longrightarrow \{111\}$ se fait de manière progressive et il existe autour de β_c un petit domaine où coexistent les formes $\{100\} + \{111\}$. Ceci est un phénomène général pour tous les couples cristal-solvant dipolaire étudiés ici, mais pour mieux le décrire nous allons considérer le cas particulier de la croissance des cristaux de KI en solution aqueuse. En premier lieu, nous allons décrire uniquement les cristaux très petits, dont les dimensions d'arêtes sont comprises entre $1/100$ et $1/10$ mm, cristaux qui sont en général les seuls à être bien formés et à ne présenter que très peu de défauts visibles. Les observations décrites ici peuvent se faire très simplement par évaporation du solvant sur une lame de verre ou par variation de température dans une cellule de cristallisation (voir II.3.3).

- Phénomène 1

Lorsqu'on établit dans le système KI-H₂O un degré de sursaturation $1 < \beta < 1,10$, on constate que les cristaux présentent uniquement des faces (100) (fig. 1). Dans le domaine $1,10 < \beta < 1,14$ les cristaux présentent à la fois des faces (100) et (111) dont on peut changer de manière réversible le développement relatif des aires en variant la sursaturation (fig. 2 et 3). Enfin, pour $\beta > 1,14$ seules apparaissent les faces (111) (fig. 4).

- Phénomène 2

Lorsque la forme $\{111\}$ se développe et que β reste supérieur à 1,14, on constate que les faces du cristal sont planes, lisses et brillantes. Si la sursaturation décroît lentement et que β se maintient entre 1,10 et 1,14, les faces (111) conservent leur brillance et il en est de même pour les nouvelles faces (100) qui tronquent $\{111\}$. Si par contre un cristal de forme $\{111\}$ ou $\{100\} + \{111\}$ se trouve brutalement placé à $\beta < 1,10$ les faces (111) dégénèrent. On constate alors que les arêtes entre les faces (100) et (111) s'arrondissent ; en fait ce sont les faces (111) qui s'arrondissent (fig. 5), deviennent ternes puis rugueuses (fig. 6), alors que les faces (100) restent parfaitement lisses.

Réciproquement le même phénomène de dégénérescence apparaît sur les faces (100), lorsque celles-ci se trouvent subitement placées à $\beta > 1,14$. La figure 7 montre ce phénomène sur le faciès $\{100\} + \{111\}$ d'un cristal formé à β entre 1,10 et 1,14 dans une solution dont on a changé très rapidement la sursaturation, de façon à ce que β devienne supérieur à 1,14. Cette fois-ci ce sont les faces (100) qui s'arrondissent et les faces (111) qui restent planes.

Les faces dégénérées ont perdu leur propriété de croître réversiblement par le jeu de la sursaturation vis-à-vis des faces restées lisses. Elles se comportent comme un support étranger et on peut observer une germination tridimensionnelle, lorsque pour $\{111\}$ par exemple le degré de sursaturation est ramené à $\beta > 1,10$ (fig. 8). Une face (111) qui a atteint cet état s'élimine très rapidement du faciès de croissance en laissant des inhomogénéités bien visibles dans le cristal.

Il est à remarquer cependant que ces phénomènes de dégénérescence sont plus ou moins visibles selon le solvant utilisé. Ainsi dans le solvant formamide (H-CO-NH_2) la rugosité des faces est pratiquement submicroscopique et très lente à s'établir.

Les phénomènes 1 et 2 décrits ci-dessus sont tout à fait typiques et reproductibles pour tous les halogénures alcalins du type NaCl dans les solvants H_2O et H-CO-NH_2 . La température à laquelle se produisent ces phénomènes paraît être indifférente, tout au moins dans l'échelle aisément accessible, comprise entre 20 et 80°C. Selon Kern [17], le phénomène de changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$ se produit également dans les solvants dipolaires suivants : CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$.

En collaboration avec Y. Dusauroy et R. Kern, nous avons réalisé au Laboratoire un film illustrant les phénomènes décrits sur l'exemple du système $\text{KI-H}_2\text{O}$. La cinématographie montre la parfaite reproductibilité des phénomènes ; on peut voir en particulier que plusieurs cristaux qui naissent en même temps évoluent de manière tout à fait identique. Aux fortes sursaturations, les phénomènes de diffusion dans la solution provoquent une certaine agitation des cristaux, sans en modifier la croissance toutefois. Lorsque les cristaux atteignent des dimensions de l'ordre de 1/10 mm environ il y a perturbation.

II.2.1.2 - Cristaux > 1/10 mm

Lorsque les cristaux ont atteint une certaine taille, supérieure à un ou quelques dixièmes de millimètre, les phénomènes décrits précédemment ne sont plus tout à fait les mêmes. Dans ce cas en effet, on observe à la surface des cristaux l'apparition d'un très grand nombre de défauts qui les rendent plus ou moins opaques.

- Phénomène 3

Il se produit le long du cristal une inhomogénéité de concentration qui se traduit aux faibles sursaturations ($\beta < 1,10$) par l'apparition sur les faces (100) de couches épaisses issues des sommets (trémies de la figure 9), et dans le cas extrême par des excroissances dendritiques de direction $\langle 111 \rangle$ (fig. 10) limitées par des facettes (100).

Comme l'a déjà signalé Kern [17], il existe pour les cristaux de forme $\{111\}$ un phénomène d'excroissances dendritiques tout à fait similaire. Les cristaux de KI formés à $\beta > 1,14$ se développent d'abord de façon régulière sous la forme $\{111\}$, mais dès qu'ils dépassent une certaine dimension apparaissent près des sommets des couches donnant lieu à des dendrites de direction $\langle 100 \rangle$ (fig. 11) limitées par des facettes (111).

II.2.2 - Etat des surfaces

Comme nous venons de le voir, les cristaux présentent des faces planes lisses et brillantes dans leur domaine respectif de sursaturation. Dans le domaine de croissance réversible $\{100\} + \{111\}$, on constate que les faces (100) et (111) présentent des couches de croissance.

Pour mettre ces couches en évidence, nous avons retiré les cristaux de leur solution et nous les avons observés en lumière réfléchie après un ombrage oblique de 5° à l'aluminium. La figure 12 montre cet aspect sur la face (111) d'un cristal de KCl formé dans la formamide. La hauteur des gradins, mesurée par interférométrie (fig. 13), se révèle être importante, de l'ordre d'une centaine d'Angstroems.

Les cristaux que nous avons observés étaient relativement gros, de l'ordre de 1 mm. On voit (fig. 12) un grand nombre de gradins issus des sommets et des arêtes ; sur d'autres cristaux le nombre des couches est probablement moindre (fig. 13), mais les gradins ont toujours une hauteur très élevée.

En dehors des gradins, la surface révèle des joints de grains (fig. 14) présentant une désorientation relativement faible, de l'ordre de 1° environ : (fig. 15). Ces joints de grains sont probablement dus à la rencontre d'ensembles de gradins venant des sommets et des arêtes du cristal, gradins qui ne sont cependant pas identifiables. La figure 16 montre à la fois un joint de grains et des systèmes de gradins.

Sans pouvoir épuiser tous les phénomènes, la figure 17 montre des gradins sur les faces (111), supérieure et inférieure, d'un cristal de KCl, de faciès $\{100\} + \{111\}$ dans sa solution de formamide, gradins qui se distinguent par leur netteté. Ils ont la direction $\langle 112 \rangle$ et sont probablement issus des sommets et arêtes des faces (111).

La méthode utilisée n'est évidemment pas assez fine pour permettre d'identifier entièrement les structures observées et plus particulièrement les gradins de hauteur faible. La méthode de décoration des surfaces, si elle était adaptable à cette étude, permettrait peut être d'aller plus loin.

La conclusion que nous tirons de cette étude est qu'il existe sur les faces (111) des cristaux d'halogénures alcalins du type NaCl des gradins de hauteur élevée, lorsque ces faces se trouvent dans leur domaine β de croissance. La croissance par couches de la face (111) ne fait aucun doute.

Les faces (100) ou (111), qui ont subi une dégénérescence du fait de s'être trouvées en dehors de leur domaine β de croissance réversible, présentent des pointements pyramidaux limités probablement par des facettes (100) sur (111), et (111) sur (100).

II.3 - RESULTATS QUANTITATIFS

Parmi les phénomènes décrits plus haut, nous pouvons par des mesures en préciser quelques uns. Nous donnerons tout d'abord à la suite de Kern [17], les valeurs des sursaturations critiques auxquelles se produisent les changements de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$, puis les résultats de mesures des vitesses d'avancement des faces (100) et (111), en fonction de la sursaturation de la solution.

II.3.1 - Sursaturation critique

A l'aide des méthodes expérimentales décrites en II.3.3, nous avons déterminé pour les cristaux de petite dimension de quelques espèces cristallines les valeurs des degrés de sursaturations critiques β_c' et β_c'' .

La sursaturation critique β_c' indique à partir de quel moment les faces (111) apparaissent sur le faciès de croissance $\{100\}$, c'est-à-dire lorsque les vitesses normales de croissance des faces (100) et (111) répondent à l'égalité : $R_{(111)} = \sqrt{3} R_{(100)}$. Quant à la valeur β_c'' , elle correspond à la disparition des faces (100) sur le faciès de croissance $\{111\}$, c'est-à-dire lorsque $R_{(111)} = R_{(100)}/\sqrt{3}$. Pour déterminer ces valeurs, nous avons utilisé des sels de qualité Merck pour analyse. Les essais sur KI et NH_4I ont été faits également avec des produits Prolabo R.P. ; ils ont conduit aux mêmes résultats.

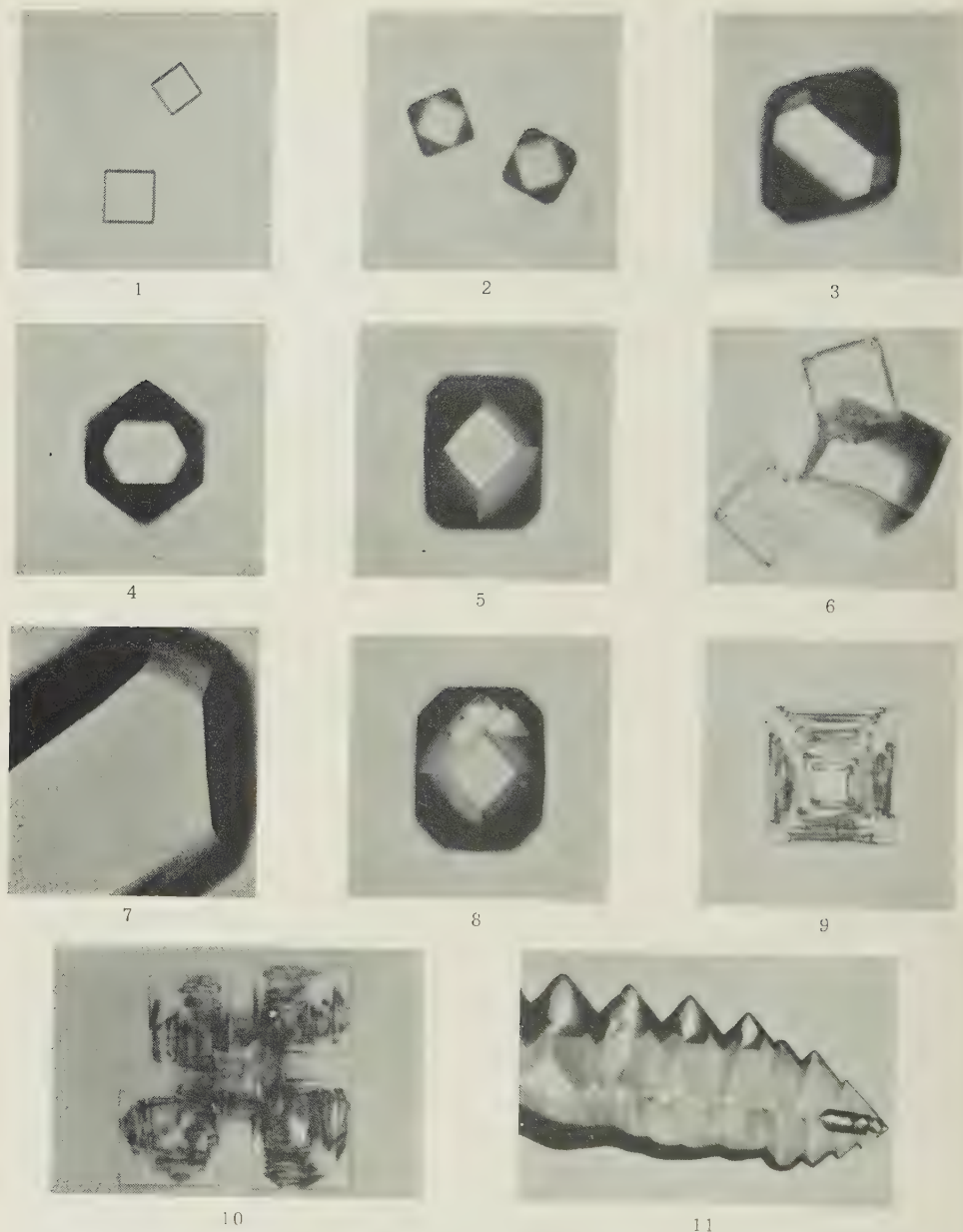
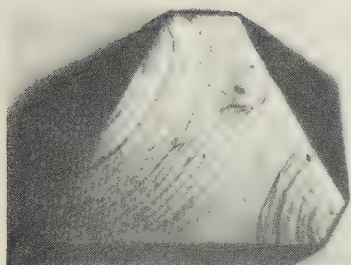
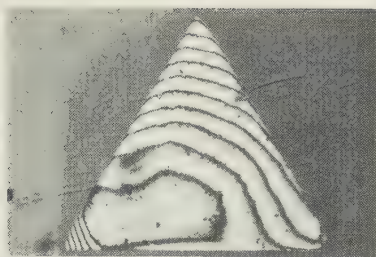


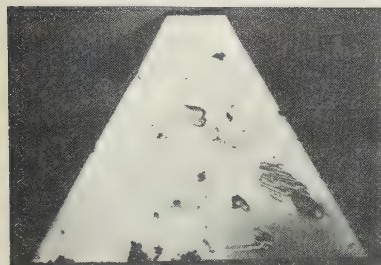
Fig. 1 - $\{100\}$ KI dans H_2O ; $\beta < 1,10$. Fig. 2 - $\{100\} + \{111\}$ KI dans H_2O ; $1,10 < \beta < 1,14$. Fig. 3 - $\{100\} + \{111\}$ KI dans H_2O ; $1,10 < \beta < 1,14$. Fig. 4 - $\{111\}$ KI dans H_2O ; $\beta > 1,14$. Fig. 5 - $\{100\} + \{111\}$ KI dans H_2O ; début de la dégénérescence des faces $\{111\}$; $\beta < 1,10$. Fig. 6 - $\{100\} + \{111\}$ KI dans H_2O ; faces $\{100\}$ lisses, faces $\{111\}$ dégénérées ; $\beta < 1,10$. Fig. 7 - $\{100\} + \{111\}$ KI dans H_2O ; faces $\{111\}$ lisses, faces $\{100\}$ dégénérées ; $\beta > 1,14$. Fig. 8 - $\{100\} + \{111\}$ KI dans H_2O ; germination tridimensionnelle sur les faces $\{111\}$ dégénérées ; $\beta < 1,10 \rightarrow \beta > 1,10$. Fig. 9 - Trémie de KI dans H_2O . Fig. 10 - Dendrites $\langle 111 \rangle$ sur les faces $\{100\}$ de KI dans H_2O . Fig. 11 - Dendrite $\langle 100 \rangle$ sur les faces $\{111\}$ de KI dans H_2O .



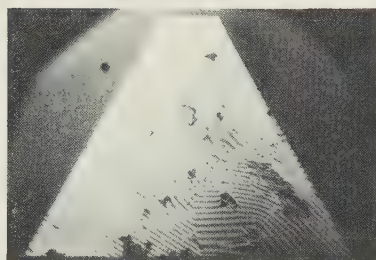
12



13



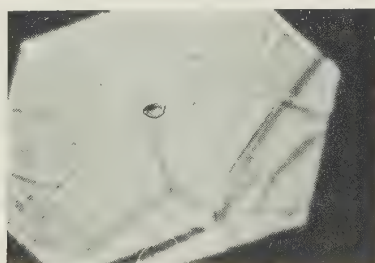
14



15



16



17

Fig. 12 - $\{100\} + \{111\}$ KCl dans H-CO-NH_2 : gradins sur une face (111). Fig. 13 - Interférogramme des gradins sur une face (111) de KCl dans H-CO-NH_2 . Fig. 14 - Joints de grains sur une face (111) de KCl dans H-CO-NH_2 . Fig. 15 - Interférogramme des joints de grains du cristal de la figure 14. Fig. 16 - Joints de grains et systèmes de gradins sur une face (111) de KCl dans H-CO-NH_2 . Fig. 17 - $\{111\} + \{100\}$ KCl dans H-CO-NH_2 ; gradins de direction $\langle 112 \rangle$ sur une face (111).

- Croissance en solution aqueuse

Le tableau I résume les résultats obtenus sur les différents halogénures alcalins dans de l'eau désionisée prise comme solvant. Exception faite de l'espèce KI, pour laquelle $\beta_c' = 1,10$, nous n'avons déterminé ici que les valeurs β_c'' .

Tableau I

H ₂ O + Sel	NaF	NaCl	KCl	RbCl	KBr	RbBr	KI	RbI	NH ₄ I
β_c'' disparition de {100}	1,31	1,23	1,25	1,10	1,30	1,13	1,14	1,17	1,12

Pour les espèces RbCl, RbBr, RbI, KI et NH₄I les valeurs β_c'' ont été mesurées à l'aide des deux méthodes décrites en II.3.3 ; les résultats coïncident à 2.10^{-2} unités de β près. Notons encore que pour l'espèce NH₄I, notre résultat diffère fortement de celui trouvé par Kern [17], $\beta_c'' = 1,04$.

- Croissance dans la formamide

Le solvant formamide utilisé était de qualité Merck pur, et peut être considéré comme parfaitement anhydre puisque la méthode de Fischer n'a révélé qu'une teneur en eau de 1.10^{-4} , valeur qui se situe à la limite de la sensibilité de la méthode. La mesure de β_c' ayant nécessité la détermination préalable de la solubilité c_s à 20°C des différents sels, nous reportons dans le tableau II l'ensemble de nos résultats.

Tableau II

H-CO-NH ₂ + sel	NaCl	NaBr	KCl	KBr	KI
c_s à 20°C en g/100 g H-CO-NH ₂	8,99	32,44	6,07	21,18	68,50
β_c' apparition de {111}	1,004	1,013	1,020	1,108	1,14

Dans ce tableau, on note que les degrés de sursaturation critique β_c' varient d'une façon régulière avec le paramètre des halogénures alcalins. Pour NaCl la valeur β_c' est particulièrement faible et le résultat indiqué est certainement entaché d'une erreur importante, erreur due à des difficultés expérimentales. Il est certain cependant qu'il existe un très petit domaine de sursaturation où apparaît la seule forme {100}.

II.3.2 - Vitesses de croissance

L'étude des vitesses normales de croissance des faces (100) et (111) sur les cristaux de petite dimension, de l'ordre du 1/10 mm, a été effectuée à l'aide de la méthode décrite en II.3.3, sur le système KI-H₂O. La relative facilité avec laquelle on peut obtenir des sursaturations élevées dans ce système a guidé notre choix. Dans cette étude, nous avons suivi la vitesse d'avancement des faces (100) et (111) en fonction du temps t écoulé pendant la croissance, en arrêtant les mesures au moment où les cristaux atteignent

une dimension telle, que la croissance dendritique commence à se manifester (Phénomène 3 en II.2.1.2). La figure 18 donne la variation des vitesses d'avancement des faces (100) en fonction de t , pour trois sursaturations nominales. Pour chacune d'elles, on voit que les points de mesure sont dispersés, et que les courbes moyennes qui passent par ces points s'incurvent vers le bas lorsque le temps de croissance est long. La chute de la vitesse de croissance, à mesure que la taille du cristal augmente, est due à la diminution de la sursaturation avec le temps (Système fermé), et à la constance du flux de matière par unité de surface, qui entraîne une diminution du flux total sur le cristal. On retient comme vitesses de croissance de la face, celles qui sont obtenues par extrapolation des points de la figure 18 et correspondent au temps $t = 0$ (Vitesses initiales). La figure 19 montre que ces vitesses de croissance sont très importantes, même pour les sursaturations les plus faibles que nous avons pu atteindre :

$$R_{(100)} = 0,5 \mu \text{ sec}^{-1} \text{ pour } (\beta - 1) = 0,035$$

Dans cette figure nous avons rassemblé les vitesses initiales en fonction de la sursaturation du milieu ; les trois vitesses initiales déduites de la figure 18 y sont représentées par les points que nous avons singularisés. On voit que des mesures effectuées dans des conditions identiques, conduisent à une dispersion assez importante des vitesses initiales. Nous ne pensons cependant pas que cette dispersion soit due à une mauvaise détermination de la sursaturation nominale, mais qu'elle est inhérente aux phénomènes de la croissance. Puisque chaque point expérimental de la figure 19 représente une suite de mesures sur un cristal différent, il est probable que c'est la qualité du cristal, et en particulier le nombre de ses dislocations actives, qui conditionne cette dispersion.

Dans la figure 19, les cercles représentent les vitesses initiales des faces (100) ; les cercles noirs correspondent aux mesures faites sur des cristaux formés directement sur le fond des cellules de cristallisation, et les cercles blancs aux mesures faites sur des cristaux formés sur une pointe froide à l'intérieur de ces cellules (voir II.3.3). Aucune différence très marquante n'est à signaler entre ces deux types de mesures, en particulier à cause de la dispersion des points.

Nous avons aussi mesuré simultanément les vitesses d'avancement des faces (100) et (111), sur quelques cristaux de forme $\{100\} + \{111\}$, dans le domaine de sursaturation $(\beta - 1)$ compris entre 0,10 et 0,14. Dans la figure 19, sont reliés par un pointillé, les symboles qui correspondent aux vitesses initiales des faces (100) (cercles noirs) et des faces (111) (triangles) appartenant à un même cristal.

Enfin, les mesures effectuées sur des cristaux présentant uniquement la forme $\{111\}$, sont symbolisées par les triangles isolés.

Nous avons alors essayé de donner une représentation analytique à l'ensemble des points concernant les vitesses d'avancement des faces (100). Dans la figure 20, nous avons porté $\ln R_{(100)}$ en fonction de $\ln (\beta - 1)$, et l'on peut constater qu'aux faibles sursaturations les points de mesure s'alignent sensiblement sur une droite de pente 2. Aux sursaturations $(\beta - 1) < 0,10$ environ, les vitesses d'avancement des faces (100) répondraient donc à une loi de croissance parabolique de la forme $R_{(100)} = C (\beta - 1)^2$ avec $C = 4.10^{-2} \text{ cm sec}^{-1}$, loi due à un mécanisme de croissance par dislocations.

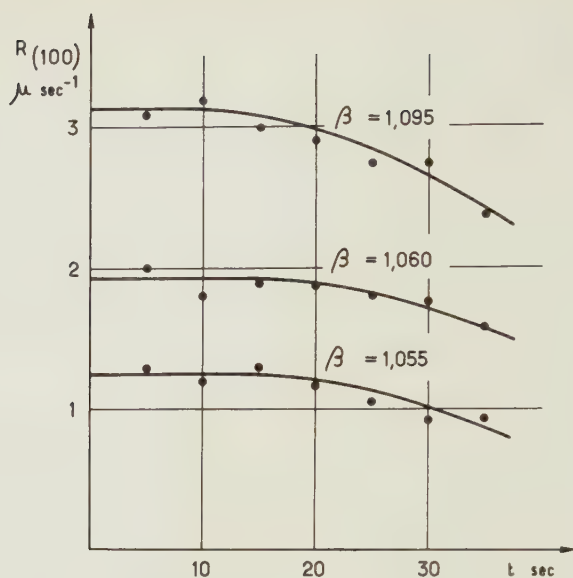


Fig. 18 - Vitesses de croissance des faces (100) de KI dans l'eau en fonction du temps, pour trois degrés de sursaturation β .

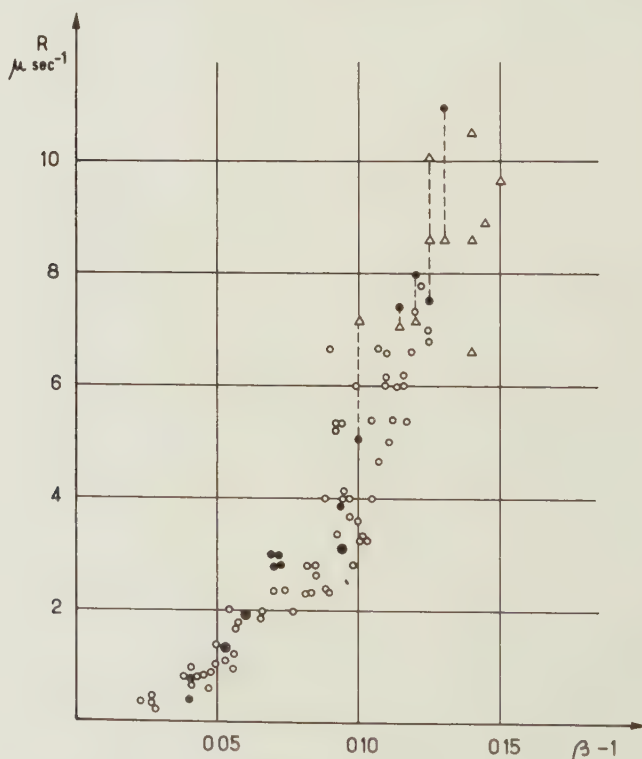


Fig. 19 - Vitesses de croissance des faces (100) et (111) de KI dans l'eau en fonction de la sursaturation.

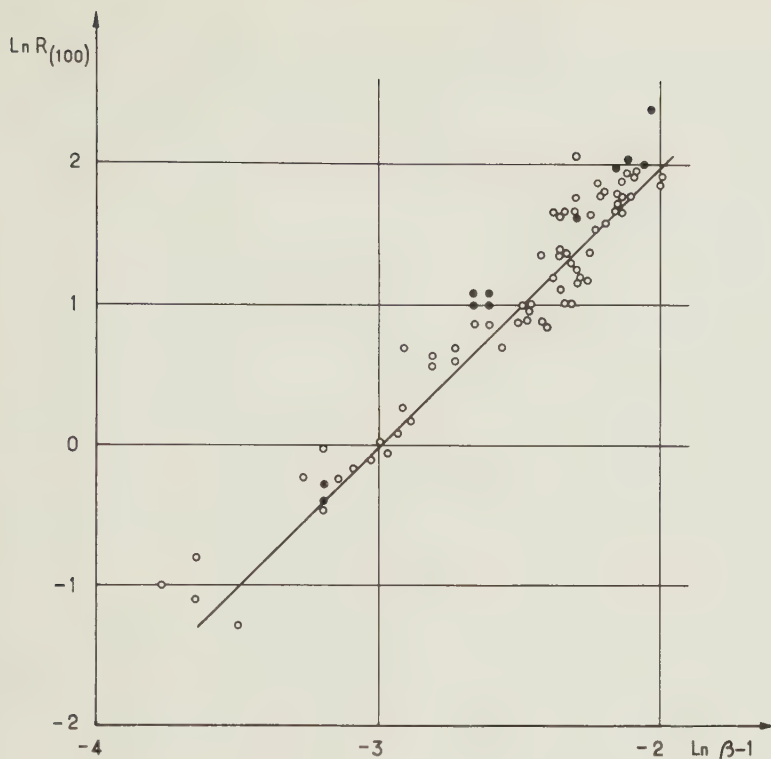


Fig. 20 - Représentation analytique des vitesses de croissance des faces (100) de KI dans l'eau.

Aux sursaturations plus élevées, les points de mesure s'écartent largement de cette droite et ne répondent plus à la loi de croissance parabolique. Une loi de croissance linéaire de la forme $R_{(100)} = C(\beta - 1)$ est exclue également ; dans ce cas en effet, les points de mesure devraient se placer, dans la figure 20, au-dessous de la droite de pente 2.

Seul un mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle (loi exponentielle) pourrait expliquer ces points. La dispersion est cependant trop importante, pour que nous puissions conclure de façon certaine.

En ce qui concerne les vitesses d'avancement des faces (111), nous pouvons voir sur la figure 19, et cela malgré la dispersion élevée des points, que dans le domaine $0,10 < \beta - 1 < 0,14$ la fonction vitesse de croissance de ces faces recoupe la fonction vitesse de croissance des faces (100). Donner une représentation analytique aux vitesses de croissance des faces (111), est cependant impossible dans l'état actuel des mesures.

Les résultats que nous venons de donner, ne doivent être considérés que comme une première étape. Les mesures de la sursaturation en particulier, sont des mesures globales, c'est-à-dire des mesures de concentration effectuées loin du cristal en voie de croissance. Il est probable que la dispersion des points pourrait être diminuée, et l'ensemble des représentations rendu plus net, si les vitesses étaient reportées en fonction de la sursatura-

tion réelle qui existe au voisinage des faces du cristal. Ici, les méthodes interférométriques, que Follenius [62] a appliquées à l'étude de la croissance de NaClO_3 , pourraient être d'un grand secours. L'application de ces méthodes serait cependant assez difficile, attendu que les phénomènes de changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$, ne se produisent qu'à des vitesses de croissance très élevées.

II.3.3 - Les dispositifs expérimentaux

II.3.3.1 - Mesure de β_c par variation de température

La méthode est basée sur la variation de la solubilité de l'espèce cristalline en fonction de la température : la croissance des cristaux s'effectue dans une cellule de cristallisation (fig. 21) constituée d'un anneau en verre (1) de 10 mm de diamètre environ, définitivement collé par une résine polymérisable (araldite ou stratyl) sur une lame porte objet (2). Après remplissage de la cellule, avec une solution saturée à la température T , celle-ci est fermée hermétiquement par une lamelle couvre objet (3) ; le système parfaitement étanche, permet alors de faire une dizaine de mesures successives. Notons enfin qu'un couple (4) chromel alumel très fin indique la température à l'intérieur de la cellule, dont la capacité varie de 0,2 à 1 cm^3 . L'ensemble est alors placé sur une platine qui permet d'abaisser ou d'élever très rapidement sa température. Deux types différents de platines ont été utilisés ; dans l'un, l'abaissement et l'élévation de température sont produits par un système de frigistors [63], dans l'autre, les mêmes effets sont obtenus par circulation d'un liquide froid et par une résistance chauffante. Comme la cellule est hermétiquement fermée, il est possible de vérifier par dissolution des cristaux formés, que la solution qu'elle renferme est bien saturée à la température T ; à cette température correspond la concentration c de l'espèce cristalline.

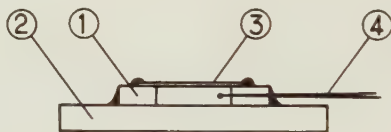


Fig. 21 - Mesure de la sursaturation à l'aide d'une cellule de cristallisation.

Les expériences se font alors de la manière suivante. On amène la cellule à une température légèrement supérieure à T , dans le but de dissoudre tous les germes cristallins, puis, en l'espace de trente secondes environ, on porte l'ensemble à une température constante $T_s < T$ à laquelle correspond la concentration c_s . Si aucun cristal n'est apparu dans la solution, la sursaturation nominale est donnée par la différence $c - c_s$ entre les concentrations actuelle et à saturation de l'espèce cristalline. Cette méthode a été appliquée aux espèces KI , NH_4I , RbCl , RbBr et RbI dont nous avons relevé les solubilités dans le Handbook of Chemistry and Physics [64].

Lorsque la sursaturation est établie, les premiers cristaux de l'halogénure alcalin apparaissent plus ou moins vite et en nombre plus ou moins grand. Leur évolution peut être suivie en fonction du temps, mais on ne retient que le faciès qu'ils présentent dès qu'ils sont visibles au microscope. De cette manière, le faciès noté correspond bien à la sursaturation nominale établie, et cela avec une bonne précision.

Pour le système $KI-H_2O$ à $\beta = 1,06$ par exemple, la précipitation simultanée d'une vingtaine de cristaux de 1.10^{-2} cm d'arête correspond à une masse d'environ 1.10^{-4} g. Comme au bout d'un temps infini il peut précipiter 8.10^{-2} g de KI, l'erreur due à l'abaissement de la sursaturation durant le temps d'observation est environ $\Delta\beta/\beta = -1.10^{-3}$. L'erreur de repérage de la température faite à $1/10^\circ C$ près, conduit à une erreur plus grande, de l'ordre de $\Delta\beta/\beta = \pm 1.10^{-2}$. Nous chiffrons l'erreur expérimentale à $\Delta\beta/\beta = \pm 1.10^{-2}$.

Pour une sursaturation nominale prédéterminée on note donc le faciès des premiers cristaux formés. Des expériences à des sursaturations nominales situées de part et d'autre de cette valeur, permettent alors, par approximations successives, de déterminer les valeurs critiques β'_c et β''_c qui correspondent respectivement à l'apparition des facettes {111} sur {100}, et à la disparition des facettes {100} sur {111}.

Dans les expériences de croissance avec le solvant formamide nous n'avons pas utilisé une cellule du type précédent, mais des récipients à fond plat, fermés hermétiquement, et thermostatés. Ces récipients sont directement placés sur un microscope à statif inversé et comme précédemment on note le faciès des premiers cristaux formés.

II.3.3.2 - Mesure de β_c à température constante

Le principe de la méthode est de maintenir une solution à température constante, d'augmenter sa concentration en halogénure alcalin par évaporation partielle du solvant, et de suivre cette augmentation à l'aide d'un réfractomètre. Cette méthode, déjà utilisée par Kern [17] en 1953, présente l'avantage de rendre accessibles toutes les valeurs β quelle que soit l'espèce cristalline, puisqu'il n'est pas nécessaire de faire appel à la variation de solubilité en fonction de la température.

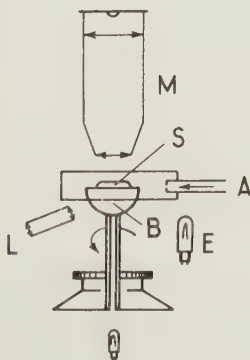


Fig. 22 - Mesure de la sursaturation à l'aide d'un réfractomètre à demi-boule.

Le mode opératoire est le suivant. Sur la demi boule B d'un réfractomètre d'Abbe illuminée par une lampe à vapeur de sodium E, on étale 1 cm³ environ de solution S (fig. 22). Cette solution est légèrement désaturée au préalable afin d'éviter la présence de germes cristallins. Une circulation d'air sec A assure l'évaporation lente du solvant et l'établissement de la sursaturation en fonction du temps. Un diagramme concentration - indice de réfraction préalablement établi, permet alors par simple lecture de l'indice de réfraction η au moyen de la lunette L de connaître la concentration c. En ayant soin pour établir ce diagramme de choisir des valeurs $c < c_s$ voisines de c_s , la fonction $\eta = f(c)$ est une droite et il suffit d'une extrapolation aux valeurs $c > c_s$ pour connaître β . Lorsque l'indice η voulu est atteint, la circulation d'air est arrêtée et on attend l'apparition des premiers cristaux. L'observation au microscope M des premiers cristaux permet alors d'établir de proche en proche les domaines β d'existence des formes {100} et {111}.

Les erreurs expérimentales sont à nouveau de deux types. Il peut y avoir tout d'abord précipitation simultanée de plusieurs cristaux, entraînant un abaissement de la sursaturation $\Delta\beta/\beta = - 1.10^{-3}$. Ici encore l'évolution du faciès peut être suivie en fonction du temps, mais seul le faciès des premiers cristaux formés est retenu. En second lieu, une erreur sur la lecture de l'indice de réfraction entraîne $\Delta\beta/\beta = \pm 1.10^{-3}$. Les questions d'inhomogénéité de température et de concentration dans la goutte sont peu importantes. On peut s'en rendre compte par la finesse de la ligne de séparation des plages dans le réfractomètre ; la constance de cette ligne, lorsqu'on tourne la demi boule dans son plan, montre que l'inhomogénéité provoque une erreur toujours inférieure à celle indiquée plus haut. Les chaleurs de cristallisation et d'évaporation entraînent des erreurs tout à fait négligeables, (ceci peut être vérifié très simplement en évaporant dans des conditions identiques, une même quantité d'eau. L'indice de réfraction reste constant à 1.10^{-4} près). Ceci provient des excellents échanges thermiques de la solution, avec la demi boule du réfractomètre d'une part, et le milieu ambiant d'autre part.

Les deux méthodes décrites précédemment conduisent à la détermination des degrés de sursaturation critique β'_c et β''_c avec une erreur de l'ordre de $\Delta\beta/\beta = \pm 1.10^{-2}$. Cette erreur dans le cas de la deuxième méthode est plus élevée que l'erreur expérimentale, et les variations dans les grandeurs β_c mesurées sont probablement inhérentes aux fluctuations des vitesses relatives de croissance des faces (100) et (111).

II.3.3.3 - Mesure des vitesses absolues de croissance

La méthode que nous avons utilisée pour déterminer les vitesses de croissance $R_{(100)}$ et $R_{(111)}$ est basée sur l'utilisation d'une cellule de cristallisation décrite en II.3.3.1. Lorsque la sursaturation nominale est installée dans la cellule, on photographie les premiers cristaux apparus à des intervalles de temps réguliers, allant de 1 à 5 secondes. De l'accroissement Δl de la longueur des arêtes du cristal pendant le temps Δt on tire la vitesse normale d'avancement de la face considérée.

Dans un premier type d'expériences, une pointe froide traverse l'anneau de la cellule de la même manière que le thermocouple, et c'est au bout de cette pointe que se forment les cristaux. Comme ces cristaux restent homogénéiques à eux-mêmes pendant la croissance, des relations géométriques simples permettent de déduire les valeurs $R_{(100)}$ et $R_{(111)}$. En choisissant les arêtes les moins inclinées par rapport au plan photographique, le facteur correctif est de l'ordre de 1,2 au maximum. Dans un deuxième type d'expé-

riences, on suit la croissance des cristaux qui se forment directement sur le fond de la cellule. Les cristaux ne restent pas homothétiques à eux-mêmes et sont légèrement aplatis. La déduction des vitesses normales de croissance est alors plus sujette à caution.

II.4 - CONCLUSION

Du chapitre précédent, nous retenons les faits essentiels suivants :

1/ Dans les solvants dipolaires, les cristaux d'halogénures alcalins présentent spontanément le faciès {111}, lorsque le degré de sursaturation de la solution dépasse une certaine valeur critique β_c , bien déterminée. Dans ce travail, nous avons décrit les phénomènes de manière quantitative pour les solvants H_2O et $H-CO-NH_2$; qualitativement cependant, ils sont les mêmes pour de nombreux autres solvants [17].

2/ En fait, dans les phénomènes de changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$, existent deux valeurs critiques β_c' et β_c'' du degré de sursaturation ; la première correspond à l'apparition de facettes (111) sur {100}, la deuxième à la disparition des facettes (100) sur {111}. Lorsque $\beta_c' < \beta < \beta_c''$, les faces (100) et (111) peuvent croître réversiblement ; elles se développent par extension latérale de couches, ce que nous avons pu mettre en évidence. Placées en dehors de leur domaine respectif de sursaturation, les faces (100) et (111) dégénèrent ; ainsi, (111) dégénère pour $\beta < \beta_c'$ et (100) dégénère pour $\beta > \beta_c''$.

3/ Les mesures des vitesses de croissance, effectuées sur les cristaux de KI en solution aqueuse, montrent que les faces (100) croissent probablement à l'aide d'un mécanisme de croissance par dislocations. Aux faibles sursaturations ($\beta < \beta_c'$) interviendrait donc une loi de croissance parabolique. Dans le domaine de sursaturation compris entre β_c' et β_c'' cette loi ne peut cependant expliquer tous les points de mesure. A l'intérieur de ce domaine, on observe l'intersection des fonctions qui représentent les vitesses de croissance des faces (100) et (111).

4/ Tous les phénomènes décrits ci-dessus, sont valables pour les cristaux de dimension inférieure à 1/10 mm environ. Pour les cristaux d'une taille supérieure, se manifestent des excroissances dendritiques, aussi bien sur la forme {100} que sur la forme {111}. Ces excroissances sont respectivement de direction $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

Dans le chapitre suivant, nous allons essayer de faire entrer l'ensemble des phénomènes dans un certain cadre théorique.

III. – INTERPRÉTATION DU CHANGEMENT DE FACIES $\{100\} \longrightarrow \{111\}$ EN MILIEU PUR

Dans l'interprétation théorique des phénomènes de changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$, nous allons voir tout d'abord de quelle manière les faces $\{100\}$ et $\{111\}$ des cristaux du type NaCl peuvent croître par extension latérale de couches. En phase vapeur en effet, seules les faces $\{100\}$ de ces cristaux peuvent croître par couches successives, comme l'ont montré les études théoriques de Stranski [50] [51], et il nous faut examiner comment cette situation peut être modifiée par l'intervention d'un solvant dipolaire.

Ensuite, lorsque nous aurons établi qu'une croissance par extension latérale de couches est possible, nous discuterons des différents mécanismes de croissance, afin de pouvoir interpréter l'apparition de la forme $\{111\}$ sur le faciès de croissance des cristaux.

Enfin, nous donnerons quelques indications sur la croissance dendritique et la dégénérescence des faces.

III.1 - EXISTENCE DE COUCHES SUR LES FACES $\{100\}$ ET $\{111\}$ DES CRISTAUX DU TYPE NaCl EN SOLUTION

III.1.1 - Structure de surface et couches sur $\{100\}$ et $\{111\}$

La face $\{100\}$ est compacte et contient en nombre égal des ions des deux signes. Sur cette face, on peut imaginer des couches limitées par des gradins de diverses orientations ayant des hauteurs $h = n\delta$ différentes, avec $\delta = a/2$, a étant le paramètre de la maille élémentaire.

La face $\{111\}$ par contre ne peut être compacte selon Stranski [50] [51], car tout point au-dessus d'une telle surface, constituée uniquement d'ions de même signe, serait à un potentiel électrostatique infini. Hartman [65] a donné les conditions générales pour que les couches superficielles des cristaux ioniques aient un potentiel fini : il en découle que la face $\{111\}$ de NaCl doit présenter des sites vacants dans les deux dernières couches. La figure 23 montre que la dernière couche est remplie à 25 %, et l'avant dernière à 75 %. On note cette structure de surface $\{111\}_2$.

Une telle occupation de surface peut être obtenue de deux manières,

1/ en respectant la symétrie 3 de la face (fig. 24 a)

2/ en ne respectant pas la symétrie 3 de la face (fig. 24 b).

Comme l'a montré Stranski, c'est seulement l'arrangement de la figure 24 a, qui peut conduire à une croissance reproductible (wiederholbar). On peut représenter cette structure de surface d'une manière plus parlante, en considérant que le cristal est construit par juxtaposition d'octopôles $(\text{NaCl})_4$,

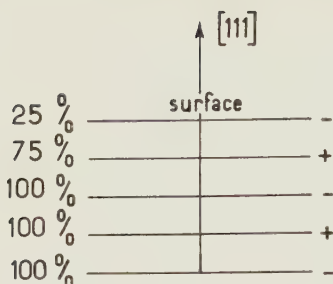


Fig. 23 - Structure incomplète $(111)_2$ de la face (111) de NaCl. Les deux dernières couches sont respectivement remplies à 75 et 25 %.

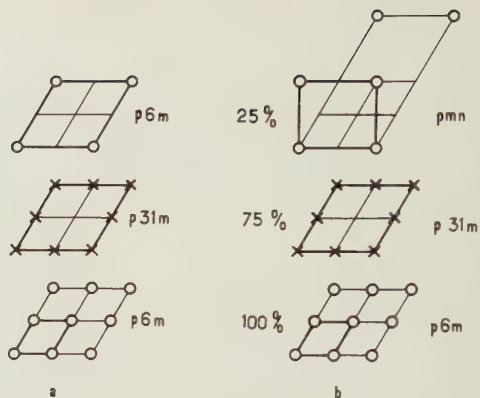


Fig. 24 - Arrangements a et b possibles des trois derniers plans d'une face $(111)_2$.

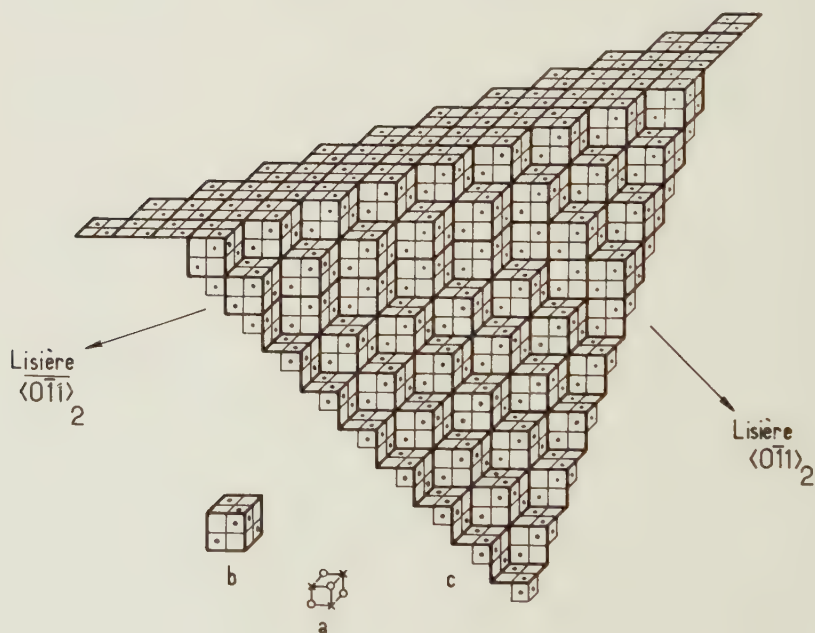


Fig. 25 - Représentation de la face $(111)_2$ (c) à l'aide d'octopôles (a) schématisés en (b) ; structure des lisières $\langle 011 \rangle_2$ et $\langle 0\bar{1}1 \rangle_2$.

(fig. 25 a), que nous symbolisons selon la figure 25 b. La structure de la face $(111)_2$, ayant un potentiel fini, est alors formée par un nombre entier d'octopôles comme le montre la figure 25 c. Sur une face de ce type, on peut construire des couches de croissance reproductibles, dont l'épaisseur la plus faible serait $a\sqrt{3}$, et qui peuvent être limitées par des gradins d'orientations différentes. Dans la figure 25 c nous avons représenté deux gradins d'orientation $\langle 0\bar{1}1 \rangle_2$ et $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_2$; ils se distinguent par leur structure, ce qui traduit bien la symétrie ternaire de la face $(111)_2$. Examinons à présent, quels sont les gradins stables sur les faces (100) et $(111)_2$.

III.1.2 - Energies spécifiques de lisière en phase vapeur

Pour connaître la stabilité d'un gradin sur une face, il nous faut calculer son énergie spécifique de lisière, et pour cela les potentiels d'interaction entre les ions de la lisière. Ces calculs s'effectuent grâce aux méthodes développées par Madelung [66], et Brandes et Volmer [67]. Pour les gradins de hauteur $h = n\delta$, avec n pair, le calcul se fait aisément en groupant les atomes du cristal en octopôles, selon la méthode préconisée par Lacmann [68].

Sur la figure 26, nous avons reporté, pour le cas d'un cristal de NaCl en contact avec sa phase vapeur, les valeurs ρ^0 des énergies spécifiques de lisière, rapportées à l'unité de hauteur $h = n\delta$ du gradin. On voit que les valeurs ${}_{(100)}\rho^0\langle 001 \rangle_2/n\delta$ et ${}_{(111)_2}\rho^0\langle 0\bar{1}1 \rangle_2\sqrt{2}/n\delta$ tendent toutes deux pour n grand vers la valeur bien connue [69] $\sigma^0_{(100)} = 150 \text{ ergs cm}^{-2}$ de l'énergie spécifique de surface de la face (100) en phase vapeur. Ceci était prévisible puisque, pour n croissant, les gradins $\langle 001 \rangle$ sur (100) et $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ sur $(111)_2$ prennent un profil de face (100) .

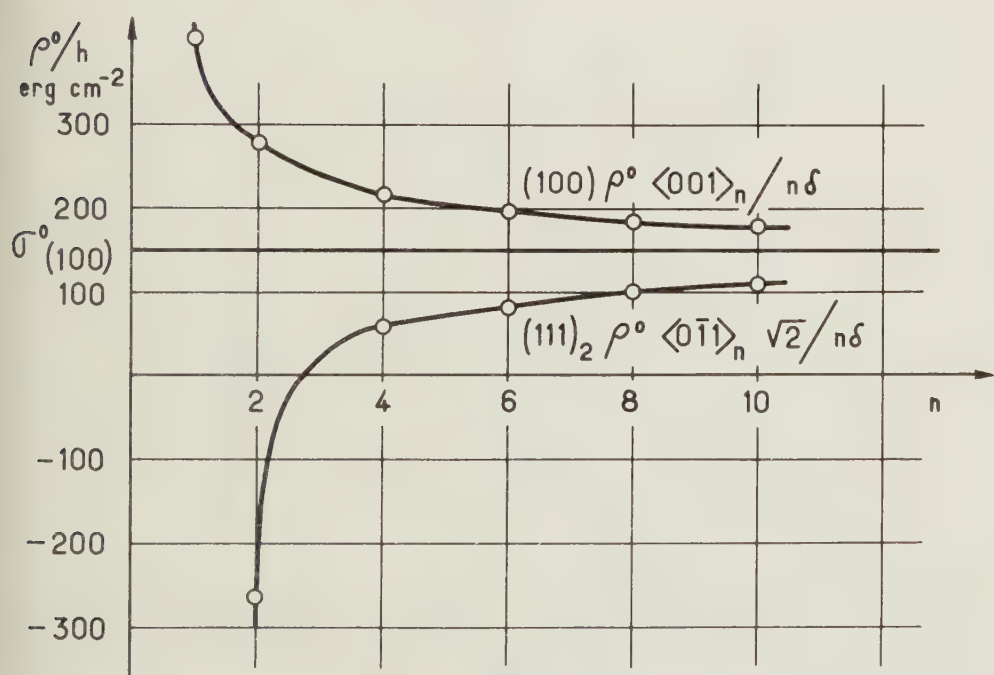


Fig. 26 - Energies de lisières rapportées à l'unité de hauteur pour le système cristal-vapeur.

Sur les faces (100), les couches sont limitées par des lisières de direction $\langle 001 \rangle$ dont l'énergie spécifique est positive, quelle que soit leur hauteur. Les gradins de directions autres que $\langle 001 \rangle$, ont des énergies spécifiques bien plus élevées et ne peuvent limiter un édifice bidimensionnel sur ces faces. Seuls les gradins de direction $\langle 001 \rangle$ garantissent la stabilité de (100).

Sur les faces $(111)_2$ par contre, les énergies spécifiques de lisière ne deviennent positives que pour des hauteurs de gradins supérieures à 2δ . Notons que la lisière $\langle 0\bar{1}1 \rangle_2$ possède la même énergie que $\langle 01\bar{1} \rangle_2$, mais sa valeur asymptotique avec n est $\sigma_{(110)_2}^0$. De la figure 26, nous pouvons donc conclure que la face $(111)_2$ ne peut apparaître en phase vapeur. Nous allons voir à présent ce qu'il en est de la stabilité des faces (100) et $(111)_2$ dans le cas d'une interaction cristal-solvant.

III.1.3 - Energies spécifiques de lisière en solution

III.1.3.1 - Expression de l'énergie spécifique de lisière

Lorsque des particules étrangères au cristal se trouvent dans le milieu de croissance, on sait qu'elles s'adsorbent sur les faces du cristal et modifient la stabilité des surfaces et des lisières. Ce problème a déjà été traité et formulé par Stranski et son école [35] [36] [37] [38] dans le cas de particules étrangères faisant partie d'une phase vapeur. Dans notre cas par contre, ces particules sont incorporées dans une phase condensée (solvant) et nous devons exprimer les énergies spécifiques de lisière en appliquant la relation de Dupré connue pour les énergies de surface. Pour les lisières on écrit :

$$\rho = \rho^0 + \rho^1 + \Delta\rho^1 - \alpha \quad (1)$$

où ρ^0 et ρ^1 sont les énergies spécifiques de lisière du cristal et du liquide vis à vis de leur vapeur, $\Delta\rho^1$ l'énergie de réorganisation du liquide le long de la lisière et α l'énergie d'adhésion du liquide le long de la lisière. La figure 27 donne une représentation du bilan énergétique de la relation (1)

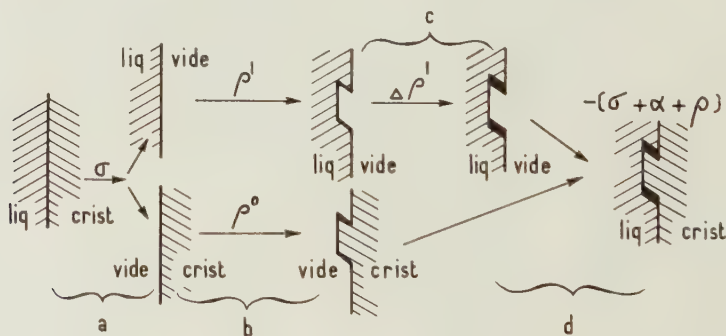


Fig. 27 - Equation de Dupré relative aux lisières.

En (a) la séparation de l'interface cristal-liquide nécessite une énergie σ .

En (b) on a créé respectivement une lisière positive sur le cristal (ρ^0) et une lisière négative (ρ^1) dans la surface du liquide.

En (c) la lisière du liquide est réorganisée ($\Delta\rho^1$) pour qu'en (d) son adaptation à celle du cristal puisse se faire avec une variation d'énergie de $-(\sigma + \alpha + \rho)$; d'où la relation (1).

III.1.3.2 - Evaluation des différentes grandeurs de l'équation (1)

L'étude faite en III.1.2 nous a donné les valeurs ρ^0 des lisières $\langle 001 \rangle_n$ sur (100) et $\langle 0\bar{1}1 \rangle_n$ sur $(111)_2$. Nous n'y revenons pas.

Pour calculer α , nous allons choisir l'exemple d'un cristal NaCl dont la croissance s'effectue dans un solvant analogue à l'eau, en imaginant le modèle suivant.

Nous considérons que le solvant est formé de dipôles idéaux de moment dipolaire $\mu \simeq 1.10^{-18}$ C.G.S. (moment dipolaire apparent dans l'eau liquide) et que ces dipôles se placent en des sites γ de la surface (figure 28 a et 28 b) de telle manière qu'ils prolongent la structure du cristal. Cette hypo-

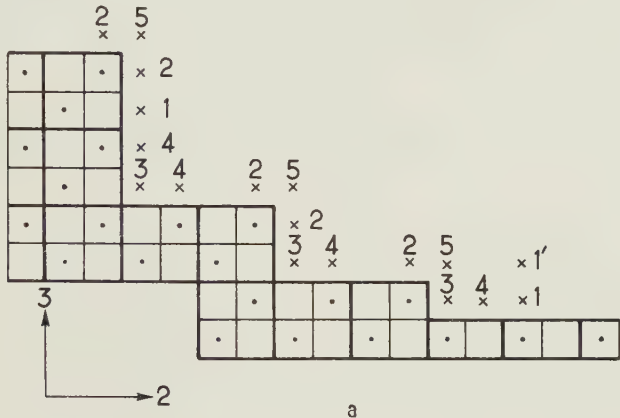


Fig. 28 a - Différents sites sur une face (100) de NaCl, au bord de gradins d'épaisseur δ , 2δ , 4δ .

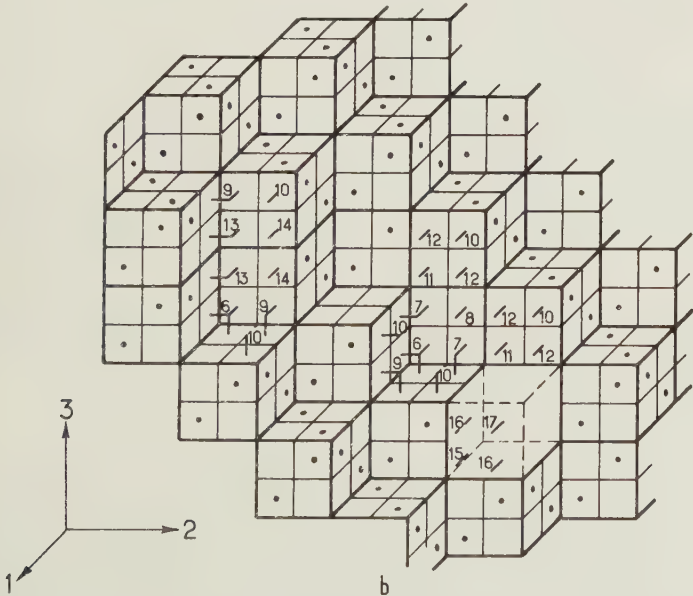


Fig. 28 b - Les sites sur une face $(111)_2$ de NaCl, le long des lisières $\langle 0\bar{1}1 \rangle_2$ et $\langle 01\bar{1} \rangle_2$; voir aussi figure 25.

thèse est tout à fait plausible vu que la distance entre les ions de NaCl premiers voisins est de 2,81 Å et que dans l'eau liquide, ainsi que dans la glace, la distance moyenne entre les molécules H₂O est de 2,75 Å. On prend donc comme modèle un cristal NaCl et des molécules H₂O qui prolongent isomorphiquement la structure du cristal.

Dans ce modèle nous supposons aussi que le vecteur moment dipolaire se situe toujours parallèlement au champ électrique E^γ du site γ. En négligeant la polarisation, l'énergie au site γ vaut alors W^γ = μE^γ.

Le calcul des champs coulombiens E^γ a été effectué par la méthode de Madelung à 1 % près pour la face (100), et par la méthode des octopôles pour la face (111)₂. Dans le tableau III., nous distinguons les composantes orthogonales et le module de ces champs, aux sites représentés sur les figures 28 a et 28 b, lorsque leur valeur diffère de plus de 2 %.

Tableau III

Valeurs des composantes du champ coulombien et de son module aux sites γ donnés dans les figures 28 a et b.

Unités : e/δ²

γ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
E ^γ ₁	0	0	0	0	0	0,48	-0,52	0,23	-0,63	-0,14	0,28	-0,49	0,34	0,35	0,17	0,13	0,01
E ^γ ₂	0	-0,062	0,416	0,012	0,066	0,48	-0,54	0,06	-0,63	-0,14	0,03	-0,17	0,34	0,00	0,17	0,00	0,00
E ^γ ₃	0,295	0,230	0,295	-0,295	0,066	0,48	0,22	0,06	0,33	0,46	0,03	0,19	0,00	0,00	0,17	0,13	0,00
E ^γ	0,295	0,236	0,510	0,295	0,093	0,83	0,78	0,25	0,95	0,50	0,29	0,55	0,48	0,35	0,30	0,18	0,01

Les énergies d'adhésion α s'évaluent alors en faisant le bilan énergétique résultant de l'accrolement des lisières créées sur le cristal et le solvant.

- Pour la face (100) la formule générale pour n > 0 et pair s'écrit :

$${}_{(100)} \alpha_{\langle 001 \rangle_n} = \frac{\mu}{\delta} [E^3 + E^5 + 2 E^2 + (n - 4) E^1]$$

qui se transforme pour n = 1 en :

$${}_{(100)} \alpha_{\langle 001 \rangle_1} = \frac{\mu}{\delta} [E^3 + E^5 + 2 E^2 - 2 E^1] = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$$

- Pour la face (111)₂ la formule générale s'écrit pour n > 0 et pair

$${}_{(111)_2} \alpha_{\langle 011 \rangle_n} = \frac{\mu}{2\delta\sqrt{2}} [E^{10} + E^{11} + 2 E^{12} + E^6 + 2 E^7 + E^8 + 2(n - 2)E^1 - (E^{17} + E^{15} + 2 E^{16} + E^6 + 2 E^9 + E^{10})]$$

avec par exemple pour n = 2

$${}_{(111)_2} \alpha_{\langle 011 \rangle_2} = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$$

Dans la figure 29 nous avons représenté ${}_{(100)} \alpha_{\langle 001 \rangle_n} / n\delta$ et ${}_{(111)_2} \alpha_{\langle 011 \rangle_n} \cdot \sqrt{2}/n\delta$ en fonction de n. On peut voir que ces fonctions ont une asymptote commune puisque les lisières considérées prennent pour n grand un profil de face (100) comme on peut le constater géométriquement sur les figures 28 a et 28 b. Cette valeur asymptotique pour n grand, assigne à l'énergie d'adhésion sur la face (100) la valeur $\alpha_{(100)} \sim 220 \text{ ergs cm}^{-2}$. Cette valeur est approximativement en accord avec celle déterminée expérimentalement par Engelhardt [70].

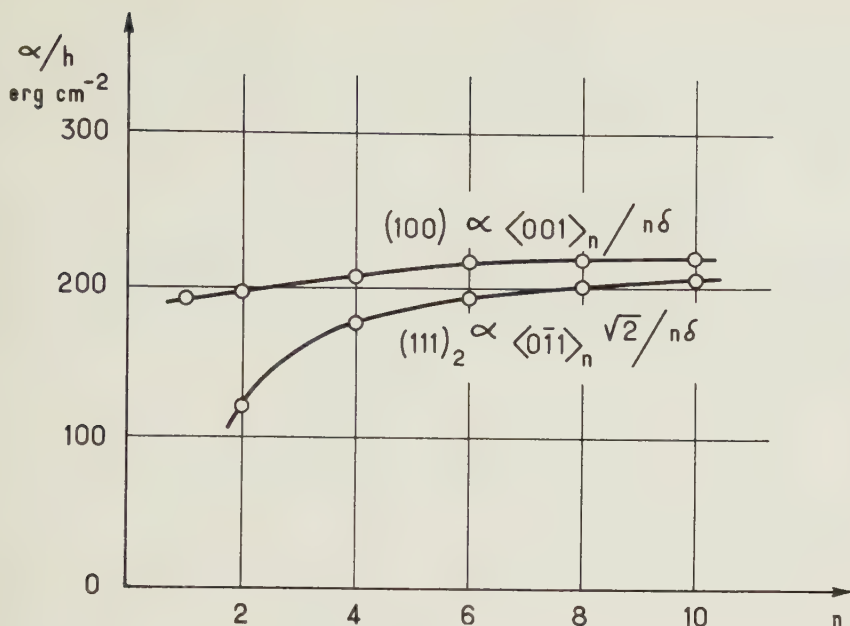


Fig. 29 - Energies d'adhésion α des dipôles H_2O sur les lisières du cristal, rapportées à l'unité de hauteur.

L'énergie spécifique de lisière ρ^1 du liquide vis à vis de sa vapeur peut s'estimer à partir de l'énergie de surface d'une solution aqueuse par la relation :

$$\rho^1 = \sigma^1 \cdot h \quad (2)$$

avec $\sigma^1 = 80 \text{ ergs cm}^{-2}$, h étant la hauteur de la lisière.

Le terme $\Delta\rho^1$, qui représente l'énergie de réorganisation de la lisière liquide le long de la lisière cristalline, englobe d'une part la contribution de l'énergie due à la variation des distances entre les molécules du solvant et, d'autre part, la contribution de l'énergie due à la réorientation des dipôles placés dans le champ cristallin. La première énergie est faible : en effet, à une variation de 2 % des distances entre dipôles (2,75 Å) dans la solution correspond une variation d'énergie de 1 erg cm^{-2} , tout à fait négligeable dans notre estimation, (la compressibilité de la solution étant de $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$). L'énergie de réorientation des dipôles est donc prépondérante dans le terme $\Delta\rho^1$. Nous décomposons alors ce terme en deux :

$$\Delta\rho^1 = \Delta\sigma^1_{(100)} \cdot h + K^1 \quad (3)$$

$\Delta\sigma^1_{(100)}$ est proportionnel à la hauteur h de la lisière et néglige les perturbations créées par le fond du gradin, alors que K^1 décrit celles-ci. Lorsque la hauteur de la lisière augmente, celle-ci tend vers un profil de face (100) et K^1 devient négligeable. Alors que $\Delta\rho^1_{(100)}$ est identique pour les lisières $\langle 001 \rangle$ de (100) et $\langle 011 \rangle$ de $(111)_2$, K^1 caractérise celles-ci.

$\Delta\sigma^1_{(100)}$ est la différence entre l'énergie de surface d'une solution ayant une structure superficielle telle que les molécules d'eau soient situées

aux sites cristallins d'une face (100) de NaCl, et l'énergie de surface σ^1 de la solution ($\sigma^1 = 80 \text{ ergs cm}^{-2}$). Au niveau d'une face (100), les dipôles sont rangés de manière périodique antiparallèle et $\Delta\sigma^1_{(100)}$ est positif. En prenant comme modèle de cette structure celle de la glace, dont l'énergie de surface vaut 100 ergs cm^{-2} on estime:

$$\Delta\sigma^1_{(100)} \sim 20 \text{ ergs cm}^{-2}$$

A titre d'exemple nous allons calculer ${}_{(100)}K^1_{<001>}$. La figure 30 montre le long d'un gradin $<001>$ l'orientation des dipôles H_2O telle qu'elle résulte des valeurs E^1 indiquées dans le tableau. La perturbation est limitée au fond du gradin de la lisière et il s'agit de calculer la différence d'énergie entre l'orientation originelle (en pointillé) et l'orientation actuelle, qui diffèrent de l'angle ε . On a alors :

$${}_{(100)}K^1_{<001>_n} = \frac{\mu^2}{\delta^3} \left[(1 - \cos \varepsilon) \sum_1^n (-1)^{n+1} n^{-3} - \sin \varepsilon \sum_1^\infty (-1)^{i+1} i^{-3} \right]$$

i étant l'indice de sommation.

On trouve les valeurs suivantes :

$${}_{(100)}K^1_{<001>_n} = 0,50.10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$$

et

$${}_{(100)}K^1_{<001>_{2,3,n}} = 0,30.10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$$

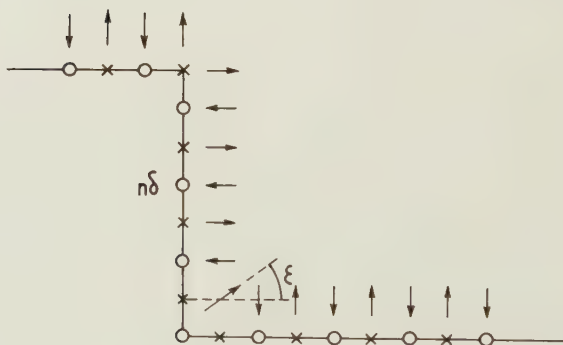


Fig. 30 - Orientation des dipôles H_2O le long d'une lisière de hauteur $h = n\delta$ de la face (100) selon les valeurs des champs locaux.

Pour les lisières $<0\bar{1}1>_n$ de $(111)_2$ le calcul est mené selon le même principe. On trouve une valeur grossière indépendante de la hauteur de la lisière.

$${}_{(111)_2}K^1_{<0\bar{1}1>_n} = 8.10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$$

III.1.3.3 - Valeurs des énergies spécifiques de lisière en solution

Les calculs précédents permettent l'application de la relation (1). Dans la figure 31 nous avons reporté les énergies spécifiques des lisières $\langle 001 \rangle_n$ sur (100) et $\langle 0\bar{1}1 \rangle_n$ sur $(111)_2$, du cristal NaCl en solution.

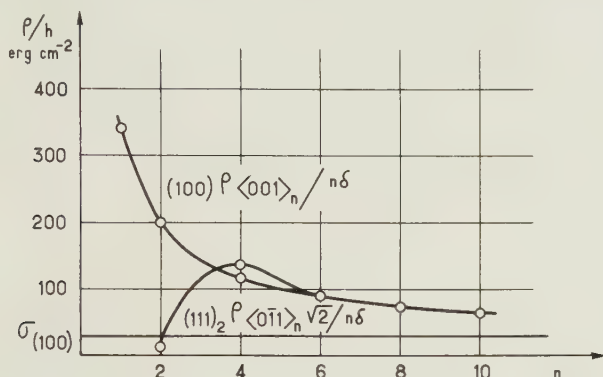


Fig. 31 - Energies de lisières rapportées à l'unité de hauteur dans le cas du cristal de NaCl en présence de sa solution.

La valeur asymptotique pour n grand, tend vers l'énergie de surface $\sigma_{(100)} = 30 \text{ ergs cm}^{-2}$. Cette valeur est tout à fait plausible [71] [72]. Toutes les énergies de lisières sont probablement positives et on peut en conclure que les faces (100) et $(111)_2$ pourraient croître par couches successives. Notons le fait surprenant que la lisière $\langle 001 \rangle_1$ de (100) a une énergie spécifique presque aussi élevée qu'en phase vapeur, ce qui signifierait qu'elle serait peu "mouillée" par le solvant, en tout cas moins que les lisières plus hautes.

Les calculs effectués précédemment ne doivent cependant être pris qu'à titre indicatif, vu la très grande simplicité du modèle utilisé. Rappelons les hypothèses : molécules d'eau considérées comme des dipôles idéaux prolongeant isomorphiquement la structure de NaCl, et s'orientant suivant la direction du champ cristallin au site considéré (on suppose qu'il n'y a pas d'empêchements stériques entre molécules d'eau). Le calcul des énergies d'adhésion est certainement significatif car on aboutit à une énergie de surface $\sigma_{(100)}^1$, tout à fait plausible. Le calcul des facteurs K^1 est par contre beaucoup plus sujet à caution et entraîne une erreur certaine sur les valeurs des énergies spécifiques de lisière en solution.

III.1.4 - Conclusion

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu comment la présence d'un solvant dipolaire modifie la stabilité des gradins sur les faces (100) et $(111)_2$. En phase vapeur, seules les faces (100) possèdent des gradins stables, alors que dans un solvant dipolaire, où les dipôles s'orientent dans le champ superficiel du cristal, les faces $(111)_2$ peuvent également supporter des couches, bordées de gradins stables.

Dans la partie expérimentale décrite en II.2 toutes les observations conduisent effectivement à la conclusion que les faces (100) et $(111)_2$ d'un cristal de type NaCl dans un solvant dipolaire, croissent par extension latérale de couches. D'autres observations signalées dans la littérature sont à relever

en faveur de cette interprétation, et en particulier celles de Neuhaus [58] sur les sphères de NaCl (voir II.1).

Même à faible sursaturation, les faces (111) croissent en restant parallèles à elles-mêmes et sont les dernières à disparaître du faciès final de croissance qui est {100}. Le fait important est que les faces (111) soient planes et lisses ; elles se développent donc probablement par extension latérale de couches. Il eut été intéressant que Neuhaus étudie ces faces de plus près, afin de mettre en évidence leur structure superficielle.

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir quels sont les mécanismes de croissance qui peuvent provoquer la formation de couches sur les faces (100) et (111)₂ des cristaux de type NaCl en solution.

III.2 - MECANISME DE CROISSANCE DES FACES (100) ET (111)₂

III.2.1 - Interprétations possibles du changement de faciès {100} → {111}

Des données expérimentales et théoriques décrites respectivement dans les chapitres II et III.1., il convient de retenir le fait important que dans leur domaine respectif de sursaturation, les faces (100) et (111) ont un aspect lisse et brillant qui laisse à supposer que leur croissance se fait par couches successives. Le mécanisme de cette croissance par couches est alors conditionné par la présence ou l'absence de dislocations à composantes vis. En l'absence de dislocations, la croissance se fait par germination bidimensionnelle de type Volmer [9], alors qu'en présence de dislocations ces faces se développent par avancement d'un front de spirales selon le mécanisme de Frank [10].

III.2.1.1 - Croissance par germination bidimensionnelle

Les cristaux sur lesquels on observe le changement de faciès {100} → {111} sont très petits (1/100 - 1/10 mm). Il n'est donc pas interdit de penser que la croissance pourrait avoir lieu sans dislocations, puisqu'il faudrait une densité de dislocations plus grande que 10⁴ cm⁻³ pour que le cristal possède quelques uns de ces défauts. Le changement de faciès {100} → {111} peut alors se concevoir par l'inversion du rapport des vitesses de croissance, données par des relations du type Volmer :

$$R_{(100)} = k_{(100)} \exp \left[- \frac{4 \left((100) \rho_{\langle 001 \rangle_2} / k T \right)^2 \text{Ln}^{-1} \beta \right]$$

$$R_{(111)_2} = k_{(111)_2} \exp \left[- \frac{3 \sqrt{3} \left((111)_2 \rho_{\langle 011 \rangle_2} / k T \right)^2 \text{Ln}^{-1} \beta \right]$$

avec $(100) \rho_{\langle 001 \rangle_2}$ et $(111)_2 \rho_{\langle 011 \rangle_2}$ les énergies spécifiques de lisière des germes bidimensionnels sur (100) et (111)₂. Pour que les phénomènes de changement de faciès puissent avoir lieu, il faut

$$(100) \rho_{\langle 001 \rangle_2} > (111)_2 \rho_{\langle 011 \rangle_2} \quad \text{et} \quad k_{(100)} > k_{(111)_2}.$$

Le schéma de la figure 32 représente Ln R en fonction de 1/Lnβ. Les deux droites parallèles correspondent, l'une à l'apparition de {111} sur {100}, l'autre à la disparition de {100} sur {111}. Ces deux droites coupent la droite Ln R_{(111)₂} en deux points :

$$\text{Ln } R_{(111)_2} = \text{Ln } \sqrt{3} R_{(100)} \quad \text{et} \quad \text{Ln } R_{(111)_2} = \text{Ln } R_{(100)} / \sqrt{3}$$

pour les valeurs β'_c et β''_c . On voit qu'aux faibles sursaturations $\{100\}$ est le seul faciès de croissance possible, alors qu'aux sursaturations plus élevées subsiste seulement $\{111\}$, avec un domaine intermédiaire $\{100\} + \{111\}$. Nos résultats expérimentaux ne nous permettent cependant pas de retenir cette hypothèse.

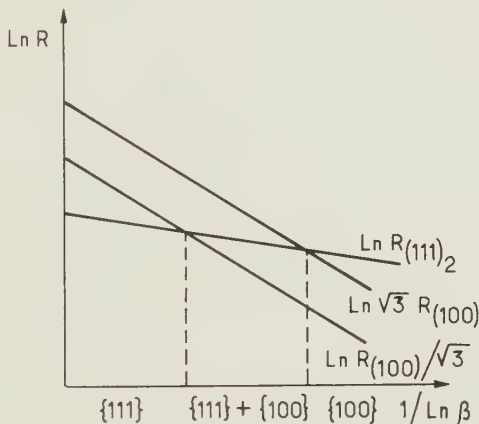


Fig. 32 - Vitesses de croissance des faces $\{100\}$ et $\{111\}_2$ dans le cas où la germination bidimensionnelle peut se produire. Le changement de faciès dépend du degré de sursaturation β .

III.2.1.2 - Croissance par dislocations

Les dislocations doivent en effet jouer un rôle important dans la croissance des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ car les gradins élevés que nous avons observés sur ces faces trouvent probablement leur origine dans des phénomènes de ce type. Tandis que les couches sur $\{100\}$ peuvent être créées par des dislocations de vecteur de Burgers $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, sur la face $\{111\}_2$ par contre seul un vecteur de Burgers $\langle 001 \rangle$ peut provoquer un gradin $\langle 0\bar{1}1 \rangle_2$. Si la dislocation $\langle 001 \rangle$ est stable à la surface de $\{111\}_2$ le changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$ doit s'interpréter par le mécanisme de croissance de Frank [10].

Deux mécanismes de croissance par spirales sont à envisager, selon que le transport de matière s'effectue par diffusion superficielle ou par diffusion volumique.

Lorsque la diffusion superficielle des particules sur le cristal est prépondérante, on doit selon Bennema [73] [74] obtenir une loi de croissance du type BCF :

$$R = \frac{C_1}{C_2} (\beta - 1)^2 \quad \text{th} \quad C_2 / (\beta - 1)$$

avec C_1 et C_2 des constantes caractéristiques, qui déterminent la forme de la fonction $R = f(\beta - 1)$.

Selon la sursaturation, cette loi possède deux limites extrêmes : une loi parabolique de la forme $R = (\beta - 1)^2 C_1/C_2$ aux sursaturations faibles, et une loi linéaire de la forme $R = C_1 (\beta - 1)$ aux sursaturations plus élevées.

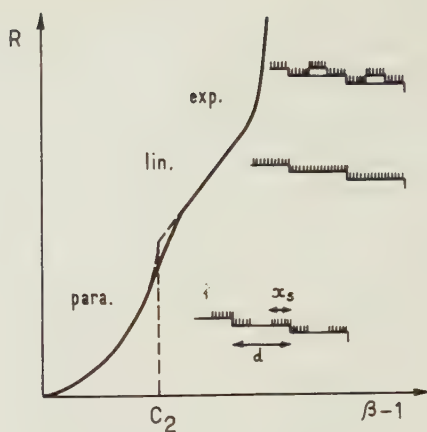


Fig. 33 - Loïs de croissance parabolique, linéaire et exponentielle, conditionnées par la diffusion superficielle.

La loi parabolique se place dans un domaine de sursaturation dans lequel les champs de diffusion superficielle des différents gradins d'une spirale n'interfèrent pas. Elle est remplacée par la loi linéaire, lorsque ces champs de diffusion empiètent les uns sur les autres. Le schéma de la figure 33 montre que dans le domaine de la loi parabolique la distance d entre gradins d'une spirale est supérieure à $2 x_s$, avec x_s la distance moyenne qui peut parcourir une particule dans l'interface. Dans le domaine de la loi linéaire par contre, c'est-à-dire aux sursaturations plus élevées, la distance d entre gradins d'une spirale diminue puisque $d \sim 6 \pi \rho V/k T \ln \beta$, avec ρ l'énergie spécifique de lisière du gradin, et V le volume moléculaire du cristal. Dans ce domaine les champs de diffusion se superposent. Au point hypothétique de rencontre des lois parabolique et linéaire, la constante C_2 qui est proportionnelle à ρ/x_s est égale à $(\beta - 1)$.

Expérimentalement, ces deux lois ont été mises en évidence par Bennema sur le chlorate de sodium et l'alun de potassium, et par Booth et Buckley [75] sur le tartrate de l'éthylène diamine. Il faut remarquer que la loi linéaire intervient déjà à des sursaturations très faibles : $C_2 = 3 \cdot 10^{-4}$ (chlorate de sodium) et $C_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ (tartrate de l'éthylène diamine).

Les mesures effectuées par Bennema montrent en outre, qu'aux sursaturations $(\beta - 1)$ supérieures à $1 \cdot 10^{-2}$ environ, il existe des points qui s'écartent largement de la loi linéaire. Selon Bennema et Kern [76], cet écart par rapport à la loi linéaire pourrait s'expliquer par une loi exponentielle, caractéristique d'une germination bidimensionnelle entre les gradins des spirales (fig. 33).

Un autre point de vue est celui de Chernov [41], qui considère le cas où la diffusion superficielle est négligeable par rapport à la diffusion volumique autour des gradins des spirales de croissance. A faible sursaturation, il en résulte une loi parabolique tant que les champs de diffusion n'interfèrent pas (fig. 34). Dès que la sursaturation augmente, la distance d entre gradins diminue et l'interférence des champs de diffusion provoque une loi linéaire, mais qui cette fois ne passe pas par l'origine et dont l'abscisse à l'origine

est proportionnelle à l'énergie de lisière ρ du gradin. Quant au point de rencontre des lois parabolique et linéaire, il est proportionnel à ρ/ε , ε étant la dimension caractéristique du champ de diffusion. La pente de la droite est conditionnée par D/ε , où D est le coefficient de diffusion.

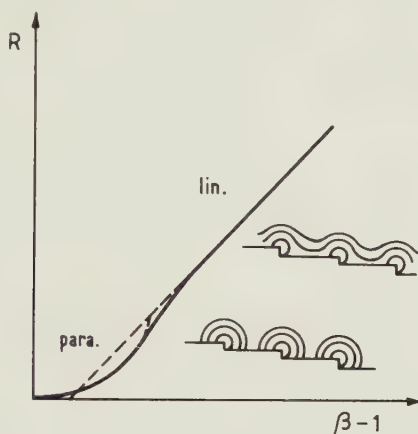


Fig. 34 - Lois de croissance parabolique et linéaire, conditionnées par la diffusion volumique.

Comment peut-on alors concevoir les phénomènes de changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$ selon les mécanismes de croissance par spirales que nous venons de voir ?

1 - Diffusion superficielle

Le calcul des énergies spécifiques de lisière nous a montré (III.1.3) que ces énergies seraient plus faibles sur les faces $(111)_2$ que sur les faces (100) . Il en résulte que la distance d entre gradins d'une spirale serait plus grande sur les faces (100) que sur les faces $(111)_2$. Pour que les phénomènes de changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$ soient possibles il faut que les fonctions $R_{(100)}$ et $R_{(111)_2}$ se coupent en un point $(\beta_c - 1)$, comme nous l'indiquons dans la figure 35. Ceci implique en particulier que la pente de la droite $R_{(111)_2}$ soit plus faible que celle de la droite $R_{(100)}$. Ce cas de figure est réalisable pour une croissance par diffusion de surface, et il est probable que nos courbes expérimentales relèvent de cette interprétation. Puisque pour des sursaturations plus élevées les faces (100) croissent avec des vitesses supérieures à celles que leur impose la loi parabolique, on pourrait aussi imaginer que cette loi est suivie d'une loi exponentielle, due à un mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle (fig. 36).

2 - Diffusion volumique

Pour que le mécanisme par diffusion volumique autour des gradins puisse interpréter les phénomènes de changement de faciès, il faudrait que soient réunies les conditions de la figure 37. Les pentes des deux droites $R_{(100)}$ et $R_{(111)_2}$ sont très voisines puisqu'elles dépendent du facteur D/ε . De plus, comme les abscisses à l'origine et les points de rencontre des lois paraboliques et linéaires sont proportionnelles à ρ/x_s , le cas de la figure 37 n'est pas réalisable d'après la théorie de Chernov.

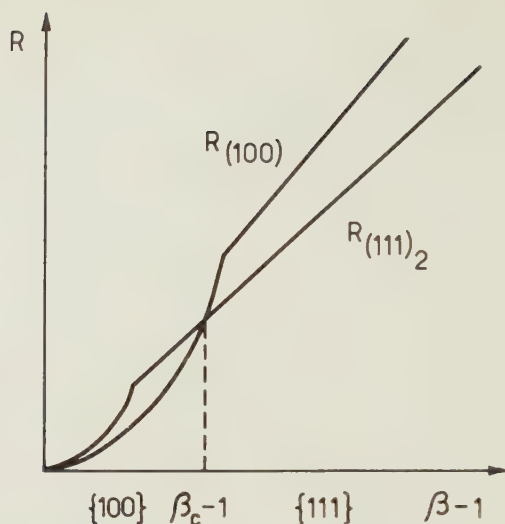


Fig. 35 - Vitesses de croissance des faces $\{100\}$ et $\{111\}_2$ dans le cas d'une croissance par dislocations, conditionnée par la diffusion superficielle.

En conclusion, nous pouvons dire que les vitesses de croissance déterminées expérimentalement, ainsi que les phénomènes de changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$, doivent être interprétés sur la base d'un mécanisme de diffusion superficielle. Les grandeurs qui caractérisent ce mécanisme seraient accessibles, si les courbes $R = f(\beta - 1)$ des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ étaient mieux connues. Ici cependant, nous ne pouvons conclure qu'à la compatibilité de nos mesures avec ce type d'interprétation.

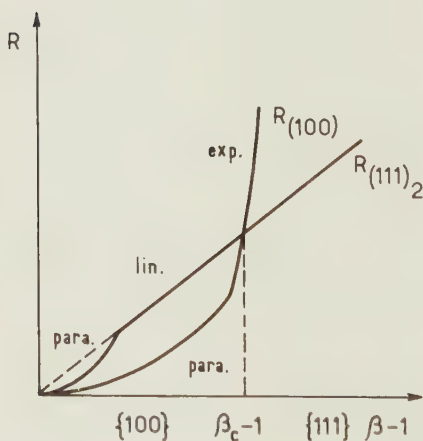


Fig. 36 - Vitesses de croissance des faces $\{100\}$ et $\{111\}_2$ dans le cas où la germination bidimensionnelle peut se produire sur $\{100\}$ à sursaturation élevée.

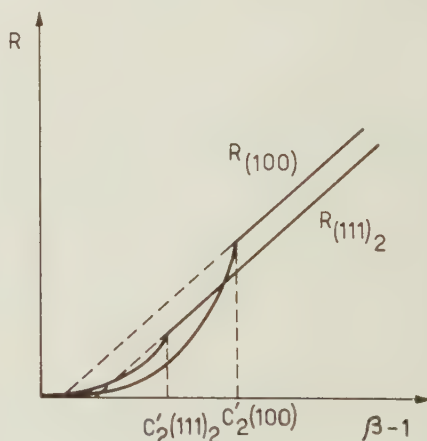


Fig. 37 - Vitesses de croissance des faces $\{100\}$ et $\{111\}_2$ dans le cas d'une croissance par dislocations, conditionnée par la diffusion volumique.

III. 2. 2 - Croissance dendritique

Le changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$ semble devoir être expliqué par une loi de croissance de type BCF, conditionnée par la diffusion superficielle. Cependant, dès que les cristaux atteignent une certaine dimension, on observe aussi bien sur la forme $\{100\}$ que sur la forme $\{111\}$ des excroissances dendritiques de directions respectives $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

Ces observations peuvent entrer dans le cadre explicatif donné par Chernov [77] en 1964. On sait en effet depuis Berg [78] et d'autres auteurs, qu'un cristal polyédrique en solution présente un champ de diffusion volumique tel, que la sursaturation est plus élevée au voisinage des sommets qu'au milieu des faces. Les courbes d'égales concentrations intersectent le cristal, de telle manière que le flux normal à la face est constant le long de celle-ci (fig. 38 a). D'autre part, l'inhomogénéité de la sursaturation le long de la face est d'autant plus grande que le cristal est plus grand. On peut imaginer qu'entre sommets et faces, la différence de sursaturation est suffisamment grande pour qu'au voisinage des sommets apparaissent des couches de croissance par germination bidimensionnelle, alors qu'au milieu des faces aucune nouvelle couche n'est formée par ce mécanisme. Le flux de matière n'est plus constant le long de la face et les courbes d'égales concentrations tendraient à ne plus intersecter la surface du cristal [79] [80]. La face ne reste plus plane, et le cristal développe ses sommets (fig. 38 b).

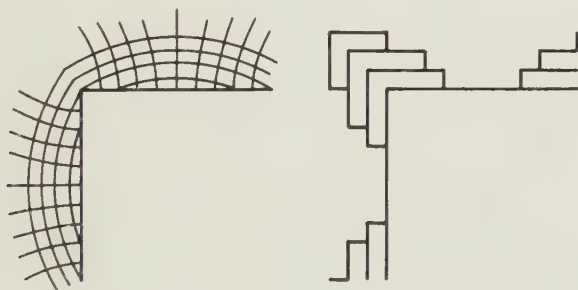


Fig. 38 - a) Champ de diffusion autour d'un cristal petit. Le flux de matière est constant le long de la face. b) Croissance dendritique d'un cristal grand. Le flux de matière n'est pas constant le long de la face.

La croissance dendritique que nous observons sur $\{100\}$ et $\{111\}$, pour des sursaturations et des dimensions de cristaux bien déterminées, suggère donc une possibilité de croissance par germination bidimensionnelle sur les deux types de faces.

III. 2. 3 - La dégénérescence des faces

Nous avons vu (II.2., III.1) que les faces $\{100\}$ et $\{111\}_2$ croissent par extension latérale de couches, mais qu'elles dégénèrent lorsque le degré de sursaturation β de la solution est inférieur à β'_c (faces $\{111\}_2$) ou supérieur à β''_c (faces $\{100\}$).

La dégénérescence des faces d'un cristal, au sens habituel du terme ("Vergrößerung" de Stranski ; "Faceting" de Herring), n'est possible que pour les faces qui n'appartiennent pas au faciès d'équilibre du cristal, c'est-à-dire pour celles qui ne croissent pas par extension latérale de couches.

Nous avons montré (II.2) qu'au-dessus de la valeur critique β'_c les faces (111) croissent par couches, ce que Neuhaus [58] a pu observer également sur les sphères de NaCl mais à des sursaturations beaucoup plus faibles que les nôtres. Si nous admettons alors avec Kaischew et Stranski [5] [6] [7] que toutes les faces du faciès d'équilibre, et elles seules, croissent par extension latérale de couches, nous sommes amenés à conclure que les phénomènes de dégénérescence que nous observons, ne sont pas comparables à ceux que Stranski appelle "Vergrößerung" et que Herring appelle "Faceting". Les dégénérescences que nous avons mises en évidence sont peut-être d'un type particulier qui n'a rien de commun avec celles signalées sur les formes du faciès d'équilibre des cristaux.

Il se pourrait que les phénomènes observés sur les faces (111)₂, lorsque le degré de sursaturation est inférieur à la valeur critique β'_c , soient en fait liés aux vitesses d'avancement des faces du cristal, et provoqués par l'adsorption de substances étrangères. Si l'établissement de cette adsorption nécessite un certain temps de relaxation, le degré de recouvrement de la surface est une fonction décroissante de la vitesse d'extension latérale des couches. La dégénérescence se produirait alors aux faibles vitesses de croissance, et ne pourrait se manifester aux vitesses plus élevées. Lorsque les faces (111)₂ croissent lentement, il se pourrait qu'elles soient suffisamment empoisonnées pour se comporter comme un support étranger vis-à-vis des nouvelles couches de croissance. La formation de germes tridimensionnels (fig. 8) sur ces faces parlerait en faveur de cette hypothèse.

La dégénérescence des faces (100) par contre serait d'un type tout à fait différent, puisqu'elle se manifeste au-dessus d'une certaine valeur critique de la sursaturation. Nous avons vu qu'à faible sursaturation les points expérimentaux suivent une loi parabolique, alors qu'à sursaturation plus élevée ils correspondent toujours à des vitesses de croissance supérieures à celles qu'indique cette loi. Sans que nos observations puissent le montrer nettement, l'écart de ces points par rapport à la loi parabolique pourrait s'expliquer par un phénomène de germination bidimensionnelle entre les gradins des spirales de croissance. La dégénérescence des faces (100) serait due dans ce cas, à une importante perturbation des systèmes de spirales par les germes bidimensionnels.

III.3 - INTERPRETATIONS PLUS ANCIENNES DU CHANGEMENT DE FACIES {100} → {111}

Toutes les interprétations des phénomènes de changement de faciès {100} → {111} en milieu pur, s'appuient sur l'hypothèse de l'interaction du cristal et du solvant, et sur la modification du mécanisme de croissance des faces (111) lorsque la sursaturation du milieu dépasse une certaine valeur critique.

En 1953, Kern [17] émet l'hypothèse que la sursaturation modifie l'état de solvation des faces, et par conséquent leurs vitesses de croissance. Lorsque la sursaturation augmente, il y a par rapport aux ions dissouts, un appauvrissement en molécules de solvant dans le milieu. Il s'ensuivrait une désolvation des faces qui serait d'autant plus élevée que le champ électrostatique au voisinage des faces serait plus faible. Les faces (100), ou F en général, ayant un champ électrostatique faible, seraient donc les plus désolvatées et finiraient par disparaître au profit des faces (111), ou K, à champ

électrostatique plus grand, par le jeu relatif des vitesses de croissance. De plus, β_c serait d'autant plus élevé que l'interaction cristal-solvant serait plus forte. Cette hypothèse nous paraît peu plausible car il est difficile d'imaginer des changements notables dans l'état de solvation des surfaces avec des degrés de sursaturation aussi faibles que 1,004 (NaCl dans la formamide).

Kleber [81] [82] [83], en présentant cette idée d'une manière un peu différente, montre que le changement de faciès en milieu pur fait apparaître les faces qui sont traversées par le maximum de PBC, c'est-à-dire les faces à champ électrostatique élevé. L'adsorption du solvant serait en effet d'autant plus forte que le nombre de ces PBC serait plus grand.

Plus récemment, Stranski, Hille et Jentsch [84] ont repris l'hypothèse de la variation de la solvation des faces avec la sursaturation. L'augmentation de la sursaturation, qui correspond à une élévation relative de la concentration en ions dissouts, aurait pour effet de produire dans la solution des monomères H_2O , au détriment des polymères $(H_2O)_n$. L'adsorption plus forte des monomères sur les lisières de (100) ou sur les sites de croissance de (111) changerait la stabilité de ces faces. Le phénomène $\{100\} \longrightarrow \{111\}$ entrerait dans le cadre explicatif des changements de faciès par adsorption étrangère tracé par Stranski [35]. A faible sursaturation ($\beta < \beta_c$), les faces (100) croîtraient par couches, alors que les faces (111) croîtraient de façon continue par incorporation directe des particules dans les sites de croissance ; à sursaturation plus élevée ($\beta > \beta_c$), la situation pourrait être inversée. Cette théorie, qui a l'avantage de considérer le phénomène de dégénérescence que nous avons observé, comme un phénomène de "Vergrößerung", reste cependant liée à l'hypothèse invraisemblable de l'existence de polymères $(H_2O)_n$ dans une solution saturée, bien que dans l'eau pure et en solution très diluée elle ne puisse être mise en doute [85].

III.4 - CONCLUSION

Nous avons analysé dans ce chapitre la croissance des faces (100) et (111) des cristaux d'halogénures alcalins du type NaCl dans un solvant dipolaire, et nous avons montré que ces faces peuvent supporter des couches bordées de lisières stables (voir aussi [86]). Les phénomènes de changement de faciès s'expliquent alors par le jeu relatif des vitesses de croissance, vitesses qui répondent à un mécanisme de croissance par dislocations, conditionné par la diffusion superficielle des particules sur le cristal. La germination bidimensionnelle entre gradins des spirales, qui pourrait avoir lieu à sursaturation suffisamment élevée, conduirait lorsque la taille du cristal est suffisamment grande, à la formation de dendrites de directions $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$. La dégénérescence des faces (100) relèverait de ce même mécanisme. La dégénérescence des faces (111) par contre, ne peut-être expliquée dans ce contexte que par un empoisonnement des surfaces, lorsque la vitesse d'extension latérale des couches est faible.

IV. — LES MORPHODROMES DE NaCl ET L'ADSORPTION D'IONS ÉTRANGERS

Dans les chapitres précédents, nous avons vu l'influence de la sursaturation sur le faciès des cristaux du type NaCl, dont la croissance se fait dans un solvant polaire pur. Si l'on ajoute une impureté à la solution, le faciès de croissance des cristaux va dépendre d'un paramètre supplémentaire qui est la concentration c_1 de cette impureté. On peut alors tracer de véritables diagrammes d'état en fonction de β et c_1 , où à chaque point figuratif correspond une forme de croissance bien déterminée. Comme le faciès est le résultat du jeu relatif des vitesses de croissance, nous avons désigné [87] ces diagrammes sous le terme de morphodromes dont la définition générale est la suivante. En présence de i espèces d'impuretés de concentration c_i dans la solution, un morphodrome est une représentation en $(i + 1)$ pôles, qui attribue à chaque faciès de croissance d'une espèce cristalline, un domaine d'existence bien déterminé.

Les méthodes expérimentales de détermination du faciès de croissance des cristaux, pour une sursaturation et une teneur en impureté données, sont de deux types : méthode par variation de température dans une cellule de cristallisation, et méthode à température constante par réfractométrie. Toutes deux ont déjà été décrites en II.3.3. Puisque la cristallisation s'effectue en présence d'une impureté, la méthode par variation de température nécessite la connaissance des diagrammes de solubilité de NaCl pour des solutions contenant différentes teneurs c_1 en impureté. Dans la méthode par réfractométrie [30], l'augmentation de l'indice de réfraction η est due à la fois à l'augmentation de la concentration c en NaCl et à l'augmentation de la concentration c_1 en impureté. Il nous faut donc tracer un certain nombre de courbes d'étalonnage $\eta = f(c)$ pour différentes teneurs c_1 , courbes qui permettent par simple lecture de l'indice de réfraction η de connaître simultanément les valeurs réelles de β et c_1 au moment de la formation des premiers cristaux dont on note le faciès.

Dans le travail que nous exposons ici, nous rassemblons toutes les données relatives aux morphodromes de NaCl que nous avons eu l'occasion de déterminer expérimentalement [87] à [95]. Du point de vue théorique, nous discutons de la manière dont les différentes impuretés provoquent les changements de faciès observés, mais en nous limitant à la mise en évidence d'un certain nombre de relations cristallographiques, entre la structure des faces qui apparaissent et la structure de l'impureté responsable de leur apparition.

IV.1 - LES MORPHODROMES TYPE CdCl_2

IV.1.1 - Résultats expérimentaux

Les premiers morphodromes [30] furent établis sur le système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ en présence d'une seule impureté, ne faisant apparaître que les formes $\{100\}$ et $\{111\}$. Nous les avons représentés dans la figure 39, où l'on voit que les espèces responsables du changement de faciès sont Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Mg^{2+} et CO_3^{2-} . Tous ces morphodromes ont été établis par la méthode réfractométrique. Pour chaque impureté, la courbe $\beta - c_1$ représente la limite entre le domaine d'existence de $\{111\}$ vers le haut et le domaine d'existence de $\{100\}$ vers le bas. Au voisinage de chacune de ces courbes, existe un domaine $\{100\} + \{111\}$ qui n'est pas indiqué ici. Il est à noter que toutes ces impuretés n'ont pas la même aptitude au changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$, qui est connu en milieu pur mais à une sursaturation beaucoup plus élevée. Les mesures que nous avons effectuées sur le système $\text{NaCl} - \text{Cd}^{2+}$ confirment les résultats de la figure 39.

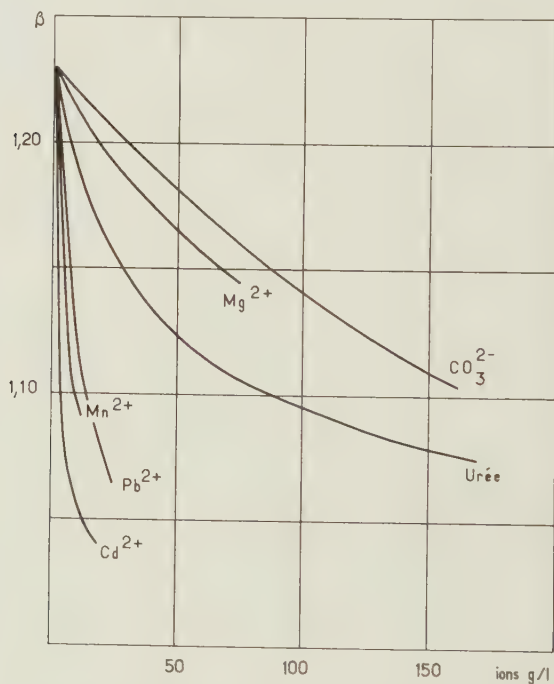


Fig. 39 - Morphodromes de NaCl dans l'eau en présence de Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Urée, Mg^{2+} et CO_3^{2-} .

A cette liste d'impuretés, nous pouvons ajouter l'action très efficace de K_3MoCl_6 , qui agit à des teneurs voisines de celles des ions Cd^{2+} , mais dont nous n'avons pas déterminé le morphodrome. La liste des substances étrangères qui provoquent l'apparition de $\{111\}$ est cependant très limitée, et il est remarquable que des ions tels que Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} et Co^{2+} n'ont aucune action particulière sur le faciès des cristaux de NaCl. Il est probable que la ligne de séparation entre les domaines d'existence des formes $\{100\}$ et $\{111\}$ dans la figure 39, est une droite horizontale d'ordonnée $\beta = 1,23$, valeur égale à celle du changement de faciès en milieu pur.

En ce qui concerne les ions Cd^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{2+} , nous avons relevé dans Kern et Tillmann [30] [96] que ces ions agissaient de manière identique tant sur l'espèce KCl que sur l'espèce NaCl, mais à des concentrations plus élevées. En refaisant accessoirement ces expériences nous n'avons pu retrouver les résultats indiqués, et nous devons considérer que les courbes données par ces auteurs sont erronées et que l'étude du changement de faciès de KCl en présence d'ions Cd^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{2+} serait à recommencer.

Toutes les impuretés signalées dans la figure 39 agissent de la même manière sur le faciès des cristaux de NaCl. Si l'on admet que le changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$ est dû à une adsorption sélective des impuretés sur les faces du cristal, on est tenté de rechercher l'existence d'un effet additif, lorsque plusieurs de ces substances étrangères se trouvent simultanément dans le milieu de croissance [92] [94]. Pour mettre en évidence l'éventuelle additivité des effets de ces impuretés, nous avons entrepris l'étude du système NaCl- H_2O en présence de Cd^{2+} et Mn^{2+} . Comme deux impuretés sont présentes dans la solution, le morphodrome devient un diagramme d'espace à trois pôles (β , $c_{Cd^{2+}}$ et $c_{Mn^{2+}}$), où à chaque ensemble de valeurs β , $c_{Cd^{2+}}$ et $c_{Mn^{2+}}$ correspond un point figuratif. C'est un morphodrome tridimensionnel, dont nous avons étudié une section à $\beta = 1,06$ constant. Pour faire cette étude, il faut connaître la solubilité de NaCl en présence des deux ions, mais comme la teneur en Cd^{2+} est très faible par rapport à celle en Mn^{2+} , nous avons supposé qu'elle ne changeait pas de manière très sensible la solubilité de NaCl. Dans le tableau IV nous reportons donc les valeurs c_s déterminées expérimentalement des solubilités de NaCl à 20°C, pour différentes teneurs en ions Mn^{2+} .

Tableau IV

$MnCl_2$, 4 H_2O en g/100 g H_2O	20	40	70	100	140	170
c_s NaCl à 20°C en g/100 g de solution $H_2O + MnCl_2$, 4 H_2O	25,91	19,30	12,92	9,32	6,63	5,31

Par la méthode des variations de température, on recherche alors systématiquement les couples de fractions molaires $x_{Cd^{2+}}$ et $x_{Mn^{2+}}$, nécessaires pour délimiter à $\beta = 1,06$ les domaines d'existence de $\{100\}$, $\{100\} + \{111\}$ et $\{111\}$. La connaissance des valeurs c_s indiquées dans le tableau est en effet suffisante, puisqu'à une solution saturée en NaCl à 20°C il suffit d'ajouter et de dissoudre à température suffisamment élevée une quantité de NaCl telle que $\beta = 1,06$ lorsque la température est ramenée à 20°C. De manière pratique, on se fixe la teneur en ions Mn^{2+} et on fait varier la teneur en ions Cd^{2+} jusqu'à obtenir, d'abord l'apparition de facettes $\{111\}$ sur $\{100\}$, puis la disparition des facettes $\{100\}$ sur $\{111\}$.

Les résultats sont reportés dans la figure 40, en fonction des fractions molaires $x_{\text{Cd}^{2+}}$ et $x_{\text{Mn}^{2+}}$ pour $\beta = 1,06$ constant. On constate que si les ions Cd^{2+} et Mn^{2+} agissent séparément, les premiers sont de 2.10^2 à 3.10^2 fois plus actifs que les seconds et qu'il existe une additivité des effets lorsqu'ils agissent simultanément.

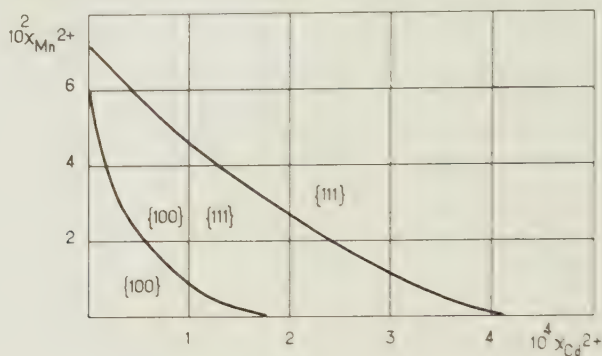


Fig. 40 - Action simultanée des ions Cd^{2+} et Mn^{2+} à un degré de sursaturation $\beta = 1,06$ constant. En coordonnées, fractions molaires des ions.

Un morphodrome très intéressant est celui de $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ en présence de formamide (H-CO-NH_2) qui peut être considérée ici comme une impureté. Dans l'appendice I on trouvera les données nécessaires à cette étude, à savoir : solubilités de NaCl à 20°C et diagramme des indices de réfraction pour des solutions contenant différents teneurs c_1 en formamide.

La figure 41 donne le morphodrome muni des points qui nous ont permis de délimiter les domaines d'existence de $\{100\}$, $\{100\} + \{111\}$ et $\{111\}$, la concentration en formamide étant exprimée en grammes par litre d'eau.

Rappelons que la formamide pure (II.3) conduit comme l'eau pure au changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$ mais à un degré de sursaturation extrêmement faible ($\beta = 1,004$). En médaillon de la figure 41, nous donnons le morphodrome complet allant de l'eau pure à la formamide pure. Des courbes analogues pourraient être tracées pour tous les halogénures alcalins du type NaCl .

IV.1.2 - Interprétation du changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$

Les impuretés signalées ci-dessus ont une action tout à fait identique à celle de la seule sursaturation lorsque la croissance s'effectue en milieu pur, c'est-à-dire qu'apparaît sur le faciès de croissance des cristaux la forme $\{111\}$.

Nous avons vu (II.3) que la formamide ne présente pas d'effet sélectif dans la série des halogénures alcalins, et doit de ce fait être considérée comme un solvant dipolaire tel que l'eau dont l'action est tout à fait analogue. L'interprétation des phénomènes de changement de faciès relève donc des considérations théoriques que nous avons formulées dans le chapitre précédent. Le moment dipolaire plus élevé de la formamide, lui permettrait de se substituer aux molécules d'eau dans les sites de croissance des faces $\{111\}_2$, ce qui expliquerait son action plus efficace sur le faciès de croissance des cristaux.

Les ions Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} ainsi que K_3MoCl_6 agissent par contre

d'une manière très sélective sur l'espèce NaCl, et dans notre interprétation nous allons supposer que ces impuretés s'adsorbent sur certains éléments structuraux de NaCl (sites de croissance, lisières, faces) où elles se trouvent en compétition avec les molécules de solvant.

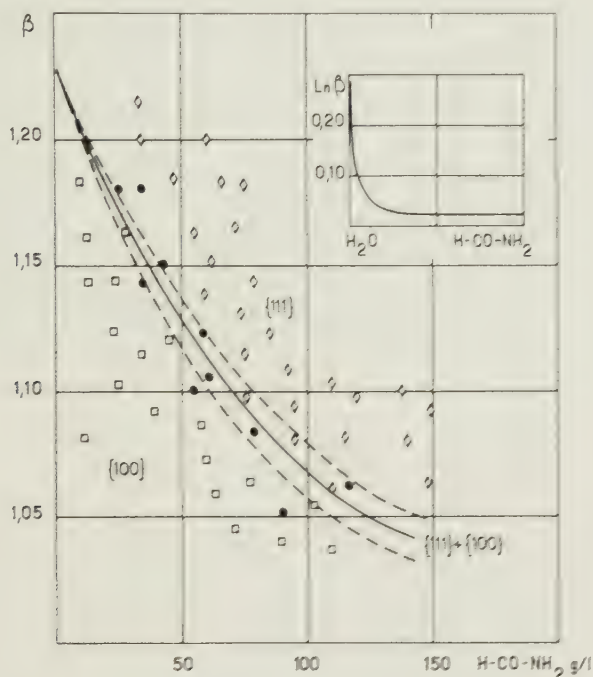


Fig. 41 - Morphodrome de NaCl dans l'eau en présence de formamide. En mélange, morphodrome de NaCl dont les limites sont l'eau pure et la formamide pure.

Si une adsorption suffisamment forte avait lieu sur les lisières $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ des faces (100), ces lisières disparaîtraient petit à petit, et à la limite les faces (100) ne croîtraient plus par couches. Cette interprétation n'est cependant pas possible car elle est contraire à la forme des morphodromes représentés dans la figure 39 ; dans ce cas les courbes délimitant les domaines d'existence de {100} et {111} devraient, pour une certaine concentration c_i en impureté, couper l'axe des abscisses. Bien que les impuretés viennent à coup sûr les énergies spécifiques des lisières sur lesquelles elles s'adsorbent, nous pensons que ce phénomène est probablement secondaire.

A notre avis, les morphodromes de type CdCl_2 doivent être expliqués non pas selon la méthode thermodynamique fondée sur la notion de faces d'équilibre, mais selon des processus cinétiques.

Si des couches d'adsorption plus ou moins organisées selon la concentration en impureté du milieu amenant se forment de préférence sur les faces (111), on peut concevoir que les couches de croissance sur ces faces trouvent leur vitesse d'extension latérale considérablement ralentie. Dans ce cas, le mécanisme entrerait dans le cadre explicatif de la théorie de Bliznekov [41] et de Vermilyea et Cabrera [39] (voir I.3).

Pour les espèces Mn^{2+} et Cd^{2+} , l'existence d'une couche d'adsorption fortement liée à une face du type $(111)_2$ est parfaitement plausible. En effet, si l'on considère la structure d'une face $(111)_2$ (fig. 25 c), on constate que ces ions étrangers qui ont un rayon de 0,80 Å et 0,97 Å possèdent un encombrement tel, qu'ils peuvent se loger parfaitement dans un site Na^+ (0,95 Å) vacant (fig. 42 a). Il est à remarquer que l'ion Cd^{2+} dont le rayon est le plus voisin de celui de Na^+ , possède l'action la plus efficace sur le faciès de croissance de NaCl. Lorsque sur la face $(111)_2$ le degré de recouvrement en impureté est maximum, et que tous les sites Na^+ vacants sont occupés, l'ion Cd^{2+} possède une coordination octaédrique, à laquelle participent 3 ions Cl^- appartenant au cristal, et 3 ions Cl^- ou 3 molécules H_2O du côté de la solution. Comparativement au schéma de la figure 42 b où la face $(111)_2$ est libre de toute adsorption, le schéma de la figure 42 c montre un remplissage total des sites d'adsorption accessibles aux ions Cd^{2+} . L'avant dernière couche contient alors 75 % d'ions Na^+ et 25 % d'ions Cd^{2+} , tandis que la dernière couche peut être remplie à raison de 25 % d'ions Cl^- appartenant au cristal, et 75 % d'ions Cl^- ou de molécules H_2O . De cette manière, si l'on ne tient pas compte de la nature des ions métalliques dans la couche d'adsorption, on constate que celle-ci réalise un feuillet de la structure de $CdCl_2$ à l'état cristallisé.

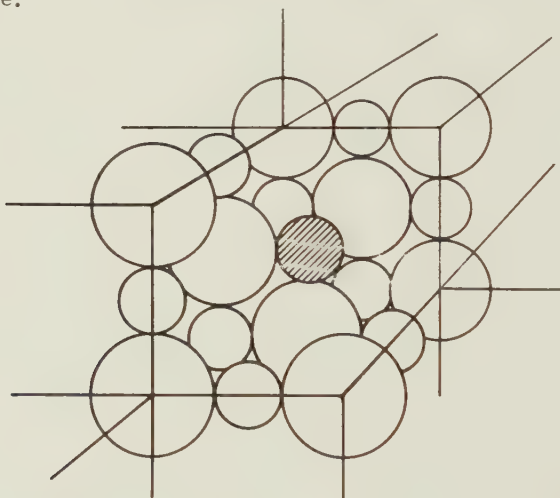


Fig. 42 a - Adsorption d'un ion Cd^{2+} dans un site Na^+ vacant d'une face $(111)_2$ de NaCl.

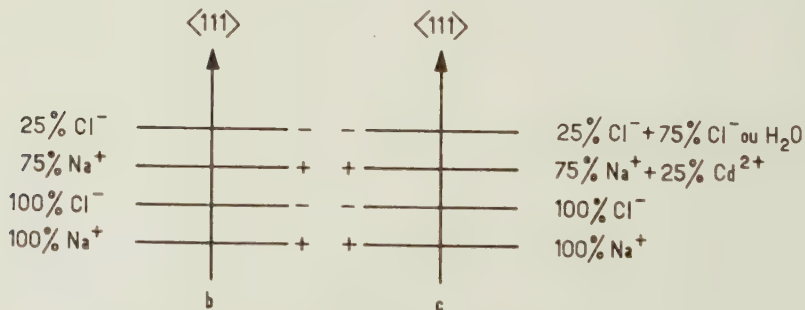


Fig. 42 - Structure $(111)_2$ d'une face (111) de NaCl ; b) libre de toute adsorption. c) occupée au maximum par les ions Cd^{2+} .

Les ions Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Mg^{2+} , qui peuvent former également des couches du type structural CdCl_2 , possèdent cependant des rayons beaucoup plus petits (0,75 ; 0,72 ; 0,69 ; 0,65 Å) que celui de l'ion Na^+ , et leur adsorption dans les sites de croissance des faces $(111)_2$ est probablement trop faible pour que se manifestent des effets notables sur le faciès de croissance des cristaux. Il en est de même pour l'ion Fe^{3+} (0,60 Å), qui en plus donne un type structural différent à l'état cristallisé.

L'ion Pb^{2+} et K_3MoCl_6 ont par contre un effet très marqué sur NaCl . En ce qui concerne K_3MoCl_6 nous ne pouvons cependant pas nous prononcer, car il faudrait connaître l'espèce ionique qui agit en solution. Quant à l'ion Pb^{2+} , malgré son rayon de 1,21 Å, il s'adsorbe probablement dans les sites Na^+ vacants des faces $(111)_2$. Notons cependant [30] que l'action de cet ion est beaucoup plus accusée sur KCl que sur NaCl , et puisqu'il a un rayon très proche de celui de l'ion K^+ (1,33 Å) ceci signifierait que le changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$ se fait d'autant plus facilement que le rayon de l'ion métallique est plus voisin de celui de l'ion alcalin. Le problème de Pb^{2+} est toutefois plus complexe que cela, eu égard à la structure de PbCl_2 qui n'est pas isomorphe de celle de CdCl_2 .

Selon l'interprétation que nous venons de donner, on conçoit alors que Royer [25] [27] ait mis en évidence des relations épitaxiales entre cristal et impureté, et une aptitude plus ou moins prononcée au changement de faciès, fondée sur les meilleures concordances paramétriques entre mailles planes du cristal et de l'impureté.

Notons enfin que des considérations identiques à celles que nous venons de faire sur la couche d'adsorption des faces $(111)_2$, peuvent être exprimées dans le langage des PBC, comme l'ont fait Kern et Hartman [32] [46].

En ce qui concerne les molécules d'urée, on constate sur la figure 39 qu'elles ont un effet très net sur le faciès de croissance de NaCl , mais à des concentrations bien plus élevées que celles des ions dont nous avons parlé précédemment. L'encombrement des molécules $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ est tel, qu'elles se placent parfaitement dans les sites vacants des faces $(111)_2$. L'oxygène prendrait alors la place d'un ion Cl^- de la deuxième couche, tandis que les deux groupements azotés prendraient approximativement la place des ions Na^+ dans la première couche. Des travaux de Bunn [23], Hartman [32] et de Palm et Mc Gillavry [98], il ressort cependant que la couche d'adsorption est extrêmement complexe, et que l'espèce responsable du changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$ serait le composé NaCl , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O .

IV.2 - LES MORPHODROMES TYPE $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Ce type de morphodrome se distingue du précédent par le fait qu'apparaît sur le faciès de croissance des cristaux la forme $\{110\}$ qui ne se manifeste pas en milieu pur par le seul jeu de la sursaturation. Deux impuretés produisent cet effet : le glyocolle ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) et le chlorure mercurique (HgCl_2). Elles n'agissent cependant qu'à concentration très élevée, mais il est probable que d'autres substances, inconnues jusqu'à présent, provoquent un effet identique à très faible dose.

IV.2.1 - Croissance de NaCl en présence de glycolle

IV.2.1.1 - Résultats expérimentaux

Après avoir déterminé les solubilités de NaCl et le diagramme indices de réfraction - concentration en NaCl, pour des solutions contenant différentes teneurs c_1 en glycolle (appendice II), nous avons pu tracer [91] [93] [94] [95] le morphodrome de la figure 43 où l'on distingue quatre domaines : $\{100\}$, $\{100\} + \{110\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. Ce morphodrome a été établi à l'aide des deux méthodes expérimentales décrites en II.3.3 et cent vingt points de mesure environ ont servi à délimiter les différents domaines d'existence des formes de croissance. On voit (fig. 43) qu'à β constant, on peut en augmentant la teneur en glycolle (exprimée en g/l H_2O) passer progressivement de la forme $\{100\}$ à la forme $\{110\}$ comme le montrent les figures 44, 45 et 46. Remarquons tout de suite, comme l'a déjà signalé Seifert [28], que les faces $\{110\}$ sont striées parallèlement à la direction $\langle 001 \rangle$. Notons enfin que ce morphodrome a été établi à $20^\circ C$ et à pH sensiblement constant ($5,6 < pH < 5,8$), et qu'il ne nous a pas été possible d'observer à β croissant le passage de $\{110\}$ à $\{111\}$. Nous pensons que le domaine d'existence de la forme $\{111\}$ se situe probablement au-dessus de l'horizontale $\beta = 1,23$, valeur connue en milieu pur pour le changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{111\}$.

Or, dans un travail de Fenimore et Thrailkill [99], les auteurs notent très qualitativement que l'action du glycolle disparaît en milieu acide ou basique et que ce sont les ions dipolaires du glycolle qui sont responsables du changement de faciès $\{100\} \rightarrow \{110\}$. Nous avons alors effectué une étude quantitative de ce phénomène, en traçant dans le morphodrome de la figure 43 une section à teneur constante en glycolle et égale à 150 grammes par litre de solvant, solvant dont le pH est ajusté par HCl ou NaOH. Le tableau V indique les pH et les solubilités c_s de NaCl à $20^\circ C$, qui correspondent aux solutions à 150 grammes de glycolle par litre de solvant $H_2O + HCl$ ou $H_2O + NaOH$.

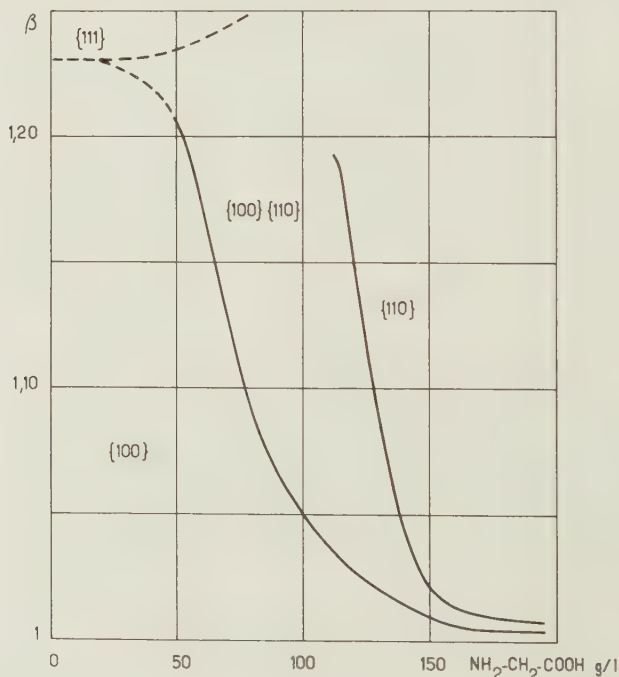


Fig. 43 - Morphodrome de NaCl dans l'eau en présence de glycolle ; pH = 5,7.

Tableau V

Normalités N des solutions à 150 g de glycolle/l de solvant H ₂ O + HCl ou H ₂ O + Na OH	HCl			Na OH		
	N/10	N/2	N	N/10	N/2	N
pH	3,2	2,5	1,8	8,5	9,3	9,7
c _s NaCl à 20°C en g/100 g de solvant H ₂ O + HCl ou H ₂ O + Na OH	32,14	30,28	28,64	31,75	29,56	28,50

Solubilités et pH connus, nous avons, par la méthode des variations de température, étudié le faciès des cristaux en fonction du pH et de la sursaturation du milieu.

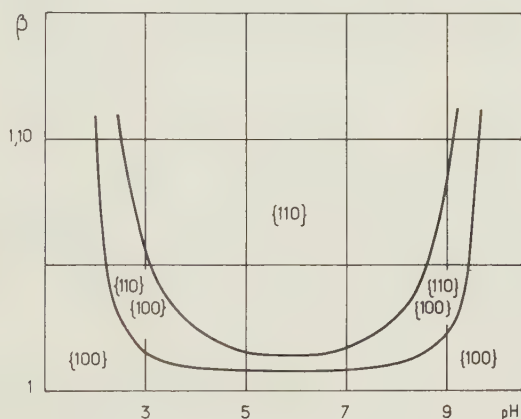


Fig. 47 - Influence du pH sur les formes de croissance de NaCl, pour une teneur en glycolle de 150 g par litre de solvant.

Cette étude est résumée dans la figure 47, où sont portés sur un diagramme β - pH les différents faciès de croissance des cristaux pour la teneur constante en glycolle considérée. On constate immédiatement que le changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{110\}$ se fait d'autant plus facilement, c'est-à-dire à β d'autant plus faible, que le pH reste voisin de la valeur 5,7 qui correspond au point isoélectrique de la solution $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Pour expliquer ce phénomène, nous avons alors étudié la dissociation du glycolle en fonction du pH de la solution. En milieu $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, le glycolle est constitué d'ions dipolaires $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, avec une proportion d'ions monopolaires extrêmement faible. Dans la solution, s'effectuent les équilibres suivants :



et



dont les constantes sont respectivement $k_1 = 4,47 \cdot 10^{-3}$ et $k_2 = 1,67 \cdot 10^{-10}$.

A partir de ces données, nous avons calculé les concentrations en ions dipolaires et monopolaires des solutions à 150 grammes de glycolle par litre de solvant $H_2O + HCl$ ou $H_2O + NaOH$. Ces concentrations sont reportées dans le tableau VI en ions grammes par litre de solvant, en fonction du pH de la solution.

Tableau VI

Normalités N des solutions à 150 g de glycolle/l de solvant $H_2O + HCl$ ou $H_2O + NaOH$	O	HCl			NaOH		
		N/10	N/2	N	N/10	N/2	N
pH	5,7	3,2	2,5	1,8	9,8	9,3	9,7
$NH_3^+ - CH_2 - COO^-$ ions g/l	2	1,9	1,5	1	1,9	1,5	1
$NH_3^+ - CH_2 - COOH$ ions g/l	0	0,1	0,5	1	0	0	0
$NH_2 - CH_2 - COO^-$ ions g/l	0	0	0	0	0,1	0,5	1

Si l'on reporte alors ces concentrations en ions dipolaires et monopolaires sur l'axe des abscisses de la figure 47, il ressort très nettement que c'est au voisinage immédiat du point isoélectrique (pH = 5,7) de la solution, que l'influence du glycolle est la plus grande. Comme, pour obtenir le changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{110\}$, la sursaturation doit être de plus en plus élevée à mesure que la concentration en ions monopolaires augmente, on peut en conclure que ce sont bien les ions dipolaires $NH_3^+ - CH_2 - COO^-$ qui sont responsables de ce changement de faciès.

IV.2.1.2 - Interprétation du changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{110\}$

Nous avons vu en II.1 que, selon Neuhaus [58], les faces (110) apparaissent sur les sphères de NaCl en solution aqueuse pure et qu'elles sont planes et lisses. Neuhaus cependant n'a pas étudié l'état des surfaces avec des méthodes suffisamment fines pour qu'on puisse en conclure qu'il n'existe pas de gradins sur ces faces, qui sont les premières à disparaître au cours de la croissance des sphères.

La méthode des fluctuations de température [11] a par contre permis de mettre en évidence que les faces (110) apparaissent toujours sur les cristaux de petite dimension. Elles sont striées parallèlement à $\langle 001 \rangle$, ce qui prouverait l'existence de gradins dans cette direction.

L'interprétation à laquelle nous souscrivons ici, est fondée sur l'hypothèse de l'adsorption des dipôles $NH_3^+ - CH_2 - COO^-$ dans les gradins des faces du type $(110)_2$. Les ions dipolaires ont en effet les centres de leurs charges distants de 2,75 Å (fig. 48), valeur voisine de la distance entre deux ions Na^+ et Cl^- proches voisins dans NaCl (2,81 Å). Ces ions dipolaires peuvent se substituer très facilement aux molécules d'eau se trouvant dans les sites vacants de la face $(110)_2$, dont la figure 49 montre le profil. A concentration en glycolle croissante, l'occupation de la couche d'adsorption augmente et dans la face $(110)_2$ existent alors de véritables chaînes de dipôles. La figure 50, qui est une section perpendiculaire à $(110)_2$ et passant par le fond d'un gradin de la figure 49, montre cet état de chose. Dans la direction $\langle 001 \rangle$ les dipôles sont liés entre eux par des ponts hydrogène, tandis que dans la direction

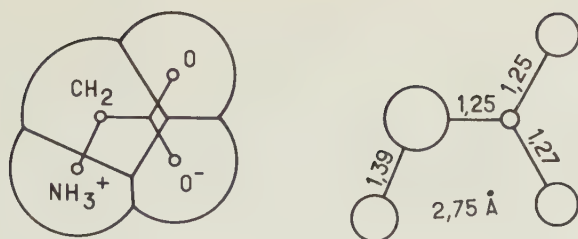
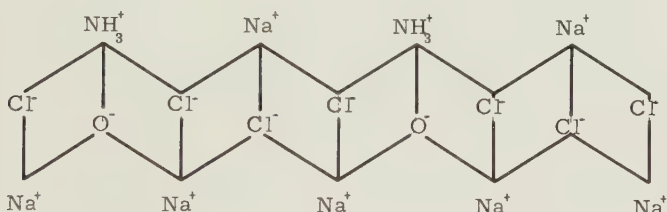


Fig. 48 - Représentation schématique de l'ion dipolaire glycolle.

$\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ils sont liés aux ions Na^+ et Cl^- du cristal. Par cette adsorption, la face $(110)_2$ qui en milieu pur ne contient qu'une chaîne de liaison de type $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- \dots$ selon $\langle 001 \rangle$, contient à présent selon $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ une chaîne de liaison ayant la composition suivante :



Lorsque le glycolle n'est plus sous sa forme dipolaire, les conditions de liaisons, dipôles-dipôles et dipôles-cristal, ne sont plus réalisées et l'action du glycolle est beaucoup moins efficace sur le faciès de croissance des cristaux.

Une première interprétation des phénomènes a été donnée par Fenimore et Thrailkill [99]. Elle est fondée, comme les interprétations de Royer, sur les analogies paramétriques entre certaines mailles de NaCl et du glycolle à l'état cristallisé. Les auteurs signalent en effet, que si le glycolle produit l'apparition de $\{110\}$ sur les cristaux de NaCl , réciproquement NaCl produit l'apparition de $\{100\}$ sur les cristaux de glycolle. Les correspondances paramétriques entre les mailles plane (110) de NaCl et (100) du glycolle sont excellentes, mais compte tenu de la structure du glycolle, seule une rangée $\langle 001 \rangle$ de NaCl sur trois peut-être occupée par les molécules de glycolle (fig. 51) qui occupent des positions assez instables. Notons de plus qu'une adsorption de ce type laisse énormément de sites vacants sur la face (110) de NaCl et cette interprétation nous paraît donc peu vraisemblable.

Seifert [28], reprenant les concordances paramétriques mises en évidence par Fenimore et Thrailkill, explique l'apparition des faces (110) de NaCl par une adsorption sélective de chaînes de glycolle le long des arêtes $\langle 100 \rangle$ des faces du cube. L'adsorption constamment renouvelée le long de ces arêtes provoquerait la disparition de (100) . Selon l'auteur, la striation très nette des faces (110) est un bel exemple de la théorie de Stranski, qui veut que ces faces poussent en restant parallèles à elles-mêmes, mais en changeant de profil.

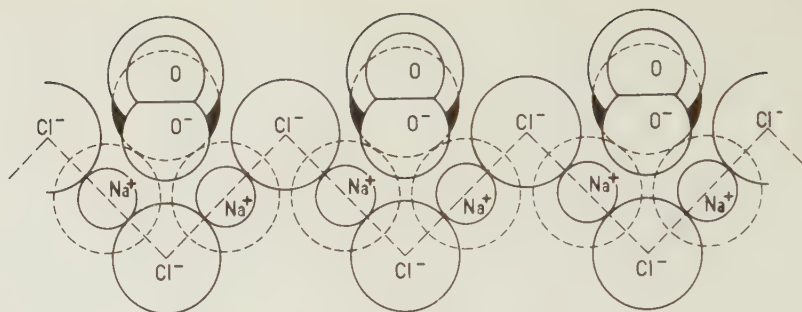


Fig. 49 - Profil d'une face $(110)_2$ de NaCl et adsorption des ions dipolaires glycolle.

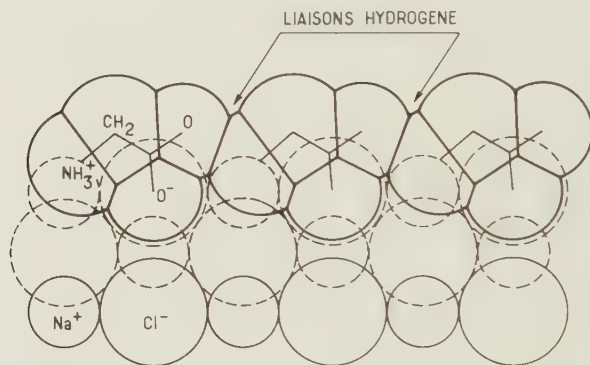


Fig. 50 - Section perpendiculaire à une face $(110)_2$ de NaCl passant par le fond d'un gradin de la figure 49. Adsorption des ions dipolaires glycolle qui sont liés par des ponts hydrogène et forment des chaînes parallèles à la direction $\langle 001 \rangle$ du cristal.

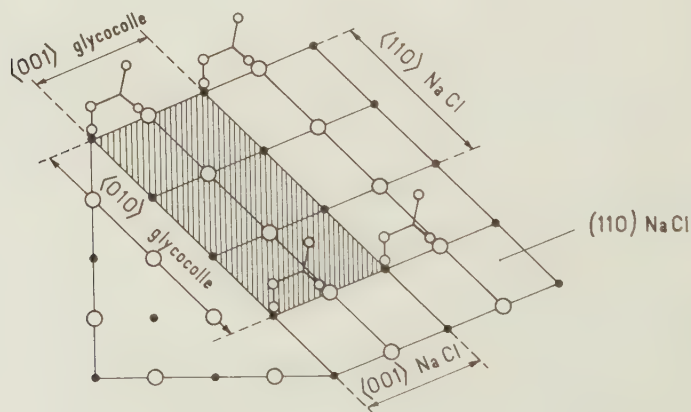


Fig. 51 - Adsorption du glycolle, telle qu'elle découle des relations épitaxiales de Royer entre (110) de NaCl et (100) du glycolle.

IV. 2. 2 - Croissance de NaCl en présence de chlorure mercurique

IV.2.2.1 - Résultats expérimentaux

Après avoir déterminé expérimentalement les solubilités et le diagramme indices de réfraction-concentration en NaCl pour des solutions contenant différentes teneurs en chlorure mercurique (appendice III), nous avons pu établir le morphodrome de la figure 52, dans lequel cinq domaines ont été mis en évidence [93] [94] [95]. Quatre d'entre eux sont facilement accessibles par la méthode des variations de température, si l'on augmente progressivement la teneur en HgCl_2 , exprimée dans la figure 52 en grammes par litre d'eau, en maintenant β à une valeur constante (1,08 par exemple). Pour des teneurs croissantes en HgCl_2 , on passe ainsi par les domaines de $\{100\}$, $\{100\} + \{111\}$ et $\{100\} + \{110\}$ pour aboutir au domaine où $\{110\}$ est la seule forme du faciès de croissance des cristaux. Le domaine $\{111\}$ par contre, se situe vraisemblablement au-dessus de l'horizontale $\beta = 1,23$ et devient de plus en plus difficile à atteindre au fur et à mesure que la teneur en HgCl_2 augmente. Les figures 53 et 54 montrent l'aspect du faciès de croissance des cristaux dans les domaines $\{100\} + \{110\}$ et $\{110\}$; on constate immédiatement que les faces $\{110\}$ sont lisses et brillantes, contrairement aux faces $\{110\}$ produites par le glycolcolle (fig. 45 et 46). Les faces $\{110\}$ que nous avons observées après ombrage oblique à l'argent n'ont pas révélé de stries parallèles à $\langle 001 \rangle$ mais des couches de croissance. Signalons enfin que la forme $\{111\}$ est toujours peu développée et qu'entre les domaines $\{100\} + \{111\}$ et $\{100\} + \{110\}$ se trouve un domaine très étroit où coexistent les formes $\{100\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$.

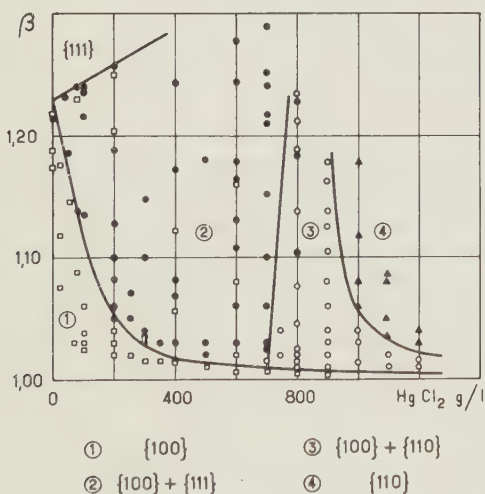


Fig. 52 - Morphodrome de NaCl dans l'eau en présence de chlorure mercurique.

Il est connu qu'en solution aqueuse pure, le chlorure mercurique se présente sous forme de molécules HgCl_2 , alors qu'en présence d'un chlorure alcalin ou de HCl se forment des ions complexes tels que HgCl_3^- et HgCl_4^{2-} . Puisque l'addition de HCl favorise la formation de ces ions, nous avons pensé que l'étude du faciès de croissance des cristaux se formant dans des solutions

de normalités différentes, pouvait donner une indication quant à l'espèce chimique responsable du changement de faciès {100} $\longrightarrow$ {110}. Pour ce faire, nous avons effectué dans le morphodrome de la figure 52 deux sections à teneurs constantes de chlorure mercurique (400 et 900 grammes par litre de solvant), après avoir déterminé au préalable les solubilités c_s de NaCl à 20°C, dans ces deux solutions de normalités N, 2N, 3N, 4N et 5N. Dans le tableau VII nous reportons les valeurs c_s obtenues.

Tableau VII

Normalités des solutions	O	N	2 N	3 N	4 N	5 N
c_s à 20°C en g/100 g de solvant H ₂ O + HCl des solutions à 400 g HgCl ₂ /l de solvant	40,62	33,03	25,94	18,96	13,29	8,02
c_s à 20°C en g/100 g de solvant H ₂ O + HCl des solutions à 900 g HgCl ₂ /l de solvant	48,28	40,87	35,55	26,50	19,21	13,40

Les diagrammes β - N qui correspondent aux solutions 400 g HgCl₂/l et 900 g HgCl₂/l sont donnés par les figures 55 et 56. Si on les compare au morphodrome de la figure 52, on constate immédiatement que dans les deux cas la présence de HCl favorise l'apparition de la forme {110} : le degré de sursaturation β , nécessaire au changement de faciès, diminue lorsque la concentration en HCl augmente. Pour les teneurs en chlorure mercurique considérées, on peut observer respectivement les faciès de croissance {100} + {110} ou {110} seul, ce qui n'est pas le cas lorsque les solutions sont dépourvues de HCl.

Comme HCl provoque la formation d'ions complexes HgCl₃⁻ ou HgCl₄²⁻ et favorise les phénomènes de changement de faciès, on pourrait en conclure dès à présent que ceux-ci sont dus à la présence des ions complexes. En fait, le calcul montre que dans les solutions précédentes, la concentration totale en chlore est pratiquement constante. En effet, si l'addition de HCl augmente la teneur en chlore, cette augmentation est compensée par une diminution correspondante de la solubilité de NaCl (tableau VII). Dans les solutions à 400 g HgCl₂/l et 900 g HgCl₂/l, les concentrations totales en chlore sont respectivement :

$$9,19 < [Cl] < 9,89 \quad \text{et} \quad 13,91 < [Cl] < 14,94$$

et l'on voit que la variation des teneurs en chlore (7 %) est très faible vis à vis de la variation des normalités des solutions (0 à 5).

Nous ne pouvons donc pas tirer de cette étude une conclusion définitive quant à l'espèce chimique (molécules ou ions) responsable du changement de faciès {100} $\longrightarrow$ {110}.

Par un calcul simple, nous avons alors déterminé l'espèce chimique la plus abondante dans les solutions H₂O + HCl + HgCl₂. Dans des solutions de ce type, les ions complexes se dissocient selon les équilibres suivants :

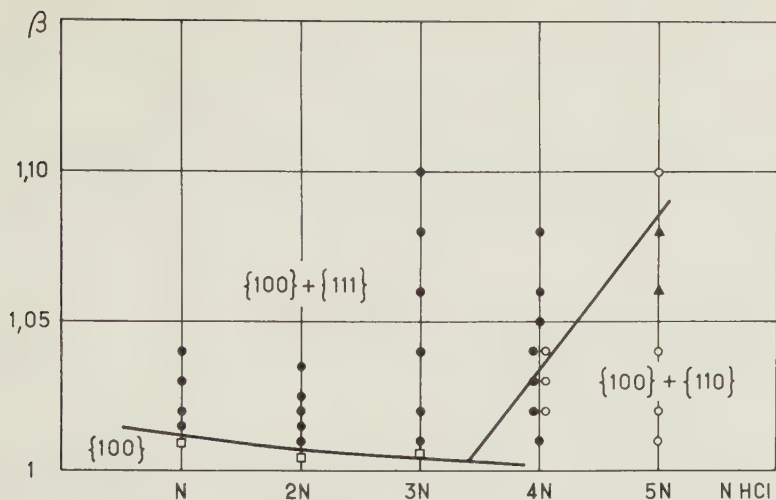


Fig. 55 - Influence de la concentration en HCl sur le faciès de croissance des cristaux de NaCl dans une solution à 400 g de chlorure mercurique par litre de solvant $H_2O + HCl$.

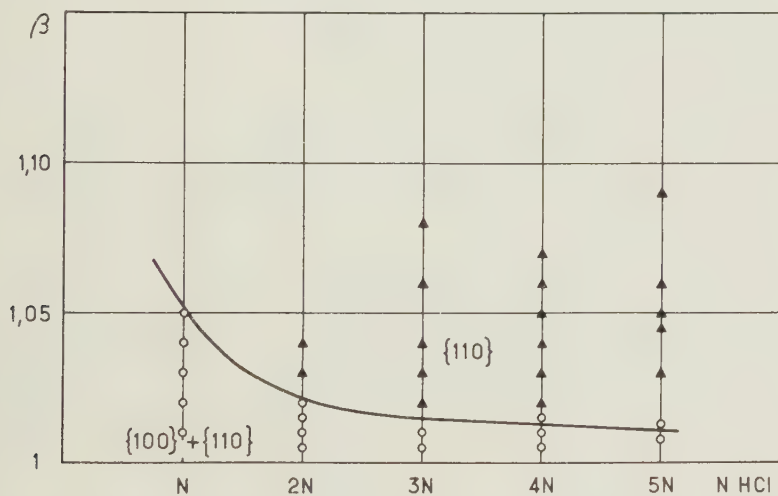
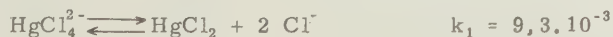
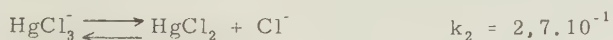


Fig. 56 - Influence de la concentration en HCl sur le faciès de croissance des cristaux de NaCl, dans une solution à 900 g de chlorure mercurique par litre de solvant $H_2O + HCl$.



et



avec k_1 et k_2 les constantes d'équilibre signalées dans un travail de Damm et Weiss [100].

En exprimant, pour une solution à 400 g $HgCl_2$ /l par exemple, les concentrations en mercure et en chlore selon les équations :

$$[\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_4^{2-}] + [\text{HgCl}_3^-] = 1,4732$$

$$2 [\text{HgCl}_2] + [\text{Cl}^-] + 4 [\text{HgCl}_4^{2-}] + 3 [\text{HgCl}_3^-] = 9,3184$$

et en appliquant la loi d'action de masse aux équilibres précédents, on aboutit à un système de 4 équations à 4 inconnues, duquel on tire la fraction molaire du chlorure mercurique transformé dans la solution. On trouve :

$$\text{HgCl}_4^{2-} = 98,3 \text{ \%} \quad \text{HgCl}_3^- = 1,0 \text{ \%} \quad \text{HgCl}_2 = 0,7 \text{ \%}$$

l'espèce HgCl_4^{2-} est donc nettement prépondérante.

Pour être mené de manière rigoureuse, ce calcul aurait dû faire intervenir les activités et non pas les concentrations. En fait, les solutions sont très concentrées, et les coefficients d'activité doivent être proches de l'unité comme pour les solutions diluées.

Considérons à présent la variation du rapport des concentrations $[\text{NaCl}]/[\text{HgCl}_2]$, dont les valeurs ont été prises dans le tableau de l'appendice III, en fonction de la teneur en chlorure mercurique de la solution. La figure 57, où nous avons aussi reporté schématiquement les domaines d'existence des différents faciès de croissance, montre alors que la forme {110} apparaît pour un rapport $\sim 2,5$ et reste seule lorsque ce rapport tend vers 2. Or pour un rapport $[\text{NaCl}]/[\text{HgCl}_2] = 2$, la composition de la solution correspond au chloromercurate Na_2HgCl_4 , (HgCl_2 , 2 NaCl) ; il nous semble donc évident que le développement progressif de la forme {110} sur le faciès de croissance de NaCl , est dû à l'augmentation progressive de la concentration en ions complexes HgCl_4^{2-} qui constituent l'espèce chimique la plus abondante dans la solution. Ce fait que dans les solutions mixtes considérées l'espèce HgCl_4^{2-} est la plus abondante, fut mis en évidence de façon très nette par l'étude des spectres Raman qu'effectuèrent de nombreux auteurs. En solution aqueuse pure [101] [102] [103], le chlorure mercurique donne une raie caractéristique à 320 cm^{-1} qui disparaît progressivement pour des teneurs croissantes en ions Cl^- , au profit d'une raie caractéristique à 267 cm^{-1} , et ceci indépendamment de la nature du cation [104]. Selon [101] [102] [103], cet effet est maximum lorsque dans la solution se trouvent en présence une mole de chlorure mercurique pour deux moles d'halogénure alcalin. Notons que ceci rejoint nos propres observations sur l'aptitude du chlorure mercurique à produire le changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{110\}$.

IV.2.2.2 - Structure cristalline des chloromercurates

Dans les chloromercurates cristallisés existent des chaînes d'octaèdres $[\text{HgCl}_4^{2-}]_n$, qui ont été mises en évidence sur la structure de $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ résolue par Mac Gillavry, de Wilde et Bijvoet [105] ; ces chaînes $[\text{HgCl}_4^{2-}]_n$ sont parallèles à $\langle 001 \rangle$ comme le montre la figure 58, qui est une projection de la maille orthorhombique le long de $\langle 100 \rangle$. Ces chaînes d'octaèdres se retrouvent dans l'acide chloromercurique $\text{H}_2\text{HgCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont la structure a été résolue par Damm et Weiss [106].

Dans le tableau VIII nous résumons les caractéristiques du réseau de ces deux espèces cristallines.

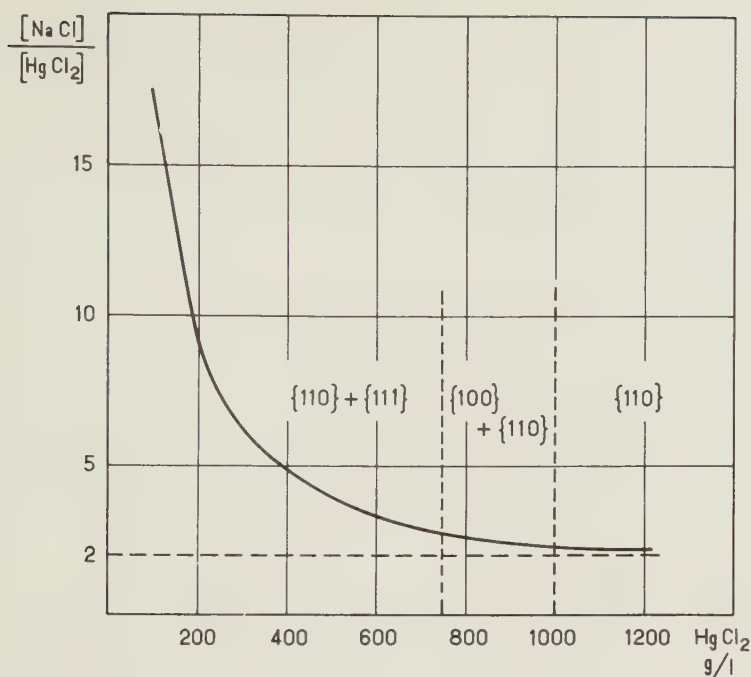


Fig. 57 - Variation du rapport $[NaCl]/[HgCl_2]$ en fonction de la teneur en chlorure mercurique de la solution. Pour un rapport voisin de 2, $\{110\}$ est la seule forme de croissance des cristaux de NaCl.

Tableau VIII

Caractéristiques	Système	$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
K_2HgCl_4, H_2O	orthorhombique	8,27 Å	11,63 Å	8,89 Å
$H_2HgCl_4, 3H_2O$	monoclinique $\beta = 101^\circ$	24,7 Å	4,16 Å	51,2 Å

La maille de $H_2HgCl_4, 3H_2O$ est donc multiple de celle de K_2HgCl_4, H_2O puisque $\langle 100 \rangle$ acide $\sim 3 \langle 100 \rangle$ sel, $\langle 010 \rangle$ acide $\sim 1/2 \langle 001 \rangle$ sel et $\langle 001 \rangle$ acide $\sim 9/2 \langle 010 \rangle$ sel, et que les éléments structuraux restent à peu près les mêmes. Par remplacement de K^+ par H_3O^+ les structures de K_2HgCl_4, H_2O et $(H_3O)_2 HgCl_4, H_2O$ deviennent isomorphes.

IV.2.2.3 - Interprétation du changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{110\}$

La première interprétation de ces phénomènes de changement de faciès a été donnée par Royer [27] en 1934. Elle repose sur la bonne correspondance paramétrique des mailles planes $\{110\}$ de NaCl et $\{010\}$ de $HgCl_2$, quasi identiques en forme et en dimension. Ces mailles rectangles ont pour côtés :

$$\langle 001 \rangle = 5,63 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 1/2 \langle 110 \rangle = 3,98 \text{ \AA} \quad \text{pour NaCl}$$

et

$$\langle 100 \rangle = 4,32 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \langle 001 \rangle = 5,96 \text{ \AA} \quad \text{pour HgCl}_2$$

on voit immédiatement que

$$1/2 \langle 110 \rangle \text{ NaCl} = \langle 100 \rangle \text{ HgCl}_2 \quad \text{à} \quad 7,8 \text{ \%} \quad \text{près}$$

et

$$\langle 100 \rangle \text{ NaCl} = \langle 001 \rangle \text{ HgCl}_2 \quad \text{à} \quad 5,4 \text{ \%} \quad \text{près}$$

Ces relations paramétriques mises en évidence, il ressort implicitement du travail de Royer que, durant la croissance, HgCl_2 s'adsorbe sur NaCl et réciproquement, selon une "épitaxie dipériodique".

Si l'on considère alors la structure du chlorure mercurique, on constate que les molécules sont inclinées de 45° environ par rapport à la face (010). L'épitaxie décrite ci-dessus impliquerait donc que les molécules HgCl_2 s'adsorbent en faisant également un angle de 45° avec le plan (110) de NaCl. Ceci nous paraît peu vraisemblable.

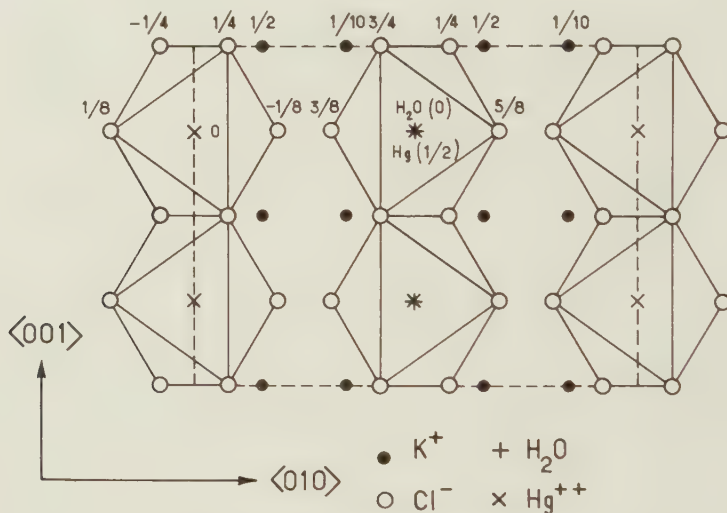


Fig. 58 - Projection de la structure de $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suivant $\langle 100 \rangle$. Les chaînes d'octaèdres $[\text{HgCl}_4]_n$ sont parallèles à $\langle 001 \rangle$.

En 1964 [94], nous avons émis l'hypothèse que si l'espèce chimique responsable du changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{110\}$ était constituée réellement de molécules HgCl_2 , l'adsorption aurait lieu sur les faces de NaCl du type $(110)_3$.

À la lumière de nos résultats expérimentaux récents et des données sur la constitution des solutions $\text{HgCl}_2 - \text{NaCl}$, nous ne pouvons plus souscrire aux deux interprétations précédentes.

L'interprétation que nous proposons est fondée sur l'hypothèse que les ions HgCl_4^{2-} sont responsables du changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{110\}$, en s'adsorbant de manière à réaliser des chaînes d'octaèdres $[\text{HgCl}_4^{2-}]_n$. Ceci revient à dire que dans la couche d'adsorption, la structure du sel solide $\text{Na}_2\text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$ serait partiellement reconstituée. Jusqu'à présent la structure de ce sel n'a pas été résolue, mais il n'est pas interdit de penser qu'il est isomorphe des espèces $\text{K}_2\text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_3\text{O})_2\text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$; l'ion Na^+ possède en effet un rayon de 0,95 Å compris entre celui de K^+ (1,33 Å) et celui de H_3O^+ (0,90). Dans la couche d'adsorption la plus compacte existent les relations paramétriques suivantes.

$$\langle 010 \rangle \text{K}_2 \text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O} \sim 2 \langle 001 \rangle \text{NaCl} \text{ à } 2,6 \% \text{ près.}$$

et

$$\langle 001 \rangle \text{K}_2 \text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O} \sim \langle 110 \rangle \text{NaCl} \text{ à } 10,4 \% \text{ près.}$$

Dans les chaînes $[\text{HgCl}_4^{2-}]_n$, la période entre octaèdres est de 4,44 Å pour $\text{K}_2\text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$ et de 4,16 Å pour $(\text{H}_3\text{O})_2\text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$. Eu égard au rayon ionique de Na^+ nous retenons la valeur 4,16 Å, et dans ce cas la discordance paramétrique entre $\langle 001 \rangle \text{Na}_2 \text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$ et $\langle 110 \rangle \text{NaCl}$ n'est que de 4,3 %.

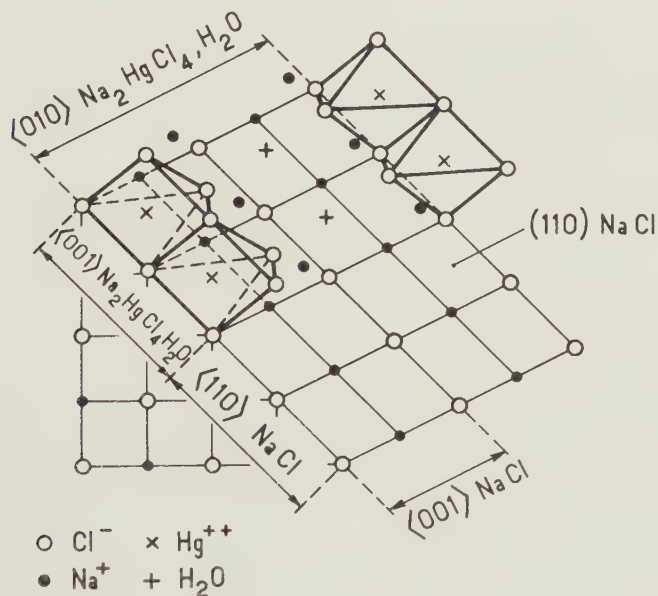


Fig. 59 - Couche d'adsorption de composition hypothétique $\text{Na}_2\text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$ sur la face (110) de NaCl.

Comme le montre la figure 59, la couche d'adsorption sur le plan (110) de NaCl est constituée par un composé bidimensionnel de stoechiométrie $\text{Na}_2\text{HgCl}_4, \text{H}_2\text{O}$. Les chaînes d'octaèdres sont dirigées selon $\langle 110 \rangle$ et chacune possède une file d'ions Cl^- incorporée à la face (110) du cristal de NaCl. La période de cette file et l'encombrement des chaînes permettent cette disposition. La distance latérale entre deux files consécutives est égale à 2 $\langle 001 \rangle$ de NaCl. Entre ces files, les liaisons sont assurées par les ions Na^+

et les molécules H_2O . Dans la figure 59 sont portés les ions Na^+ et les molécules H_2O qui sont respectivement aux cotes 1/10 et 0 dans la projection de la figure 58.

Si l'on se rapporte alors à la théorie des PBC, on voit que l'impureté impose ses propres chaînes de liaisons au cristal. Il y a création dans la face {110} de NaCl, d'un nouveau PBC de direction $\langle 110 \rangle$.

L'interprétation que nous donnons ici, a l'avantage de ne plus être valable pour l'espèce KCl car les files d'ions Cl^- des chaînes d'octaèdres ne coïncident plus avec les rangées $\langle 110 \rangle$ de KCl.

L'interprétation de Royer par contre, prévoit des analogies paramétriques meilleures pour KCl (2,7 % et 5,3 %) que pour NaCl. Malgré le fait que Royer [27] et Bonsdorff [107] signalent la forme {110} sur le faciès des cristaux de KCl, nous n'avons pu reproduire ce résultat, même aux concentrations en $HgCl_2$ qui font précipiter le composé mixte $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$.

IV.3 - LES MORPHODROMES TYPE $Fe(CN)_6^{3-}$

Les anions complexes $M(CN)_6$, trivalents ou tétravalents, sont connus dans l'industrie comme agents antimottants du chlorure de sodium. Ils évitent la prise en masse (caking ; Backen) de ce sel et divers brevets existent dans ce domaine. En 1962 [87] [88] nous avons commencé l'étude de l'action de ces ions sur la morphologie des cristaux de NaCl, étude qui n'avait pas encore été entreprise. Il s'agit de bien faire la distinction entre l'action des ions trivalents et l'action des ions tétravalents.

Les morphodromes du type $Fe(CN)_6^{3-}$ se caractérisent par leur grande richesse en formes cristallines et par la faible teneur en impureté nécessaire à l'obtention des phénomènes de changement de faciès. Ils sont dus à tout un ensemble d'ions complexes, dans lesquels le noyau peut être Fe, Mn ou Co.

IV.3.1 - Résultats expérimentaux

Dans l'étude quantitative que nous avons effectuée [87] [94], nous nous sommes limités à l'utilisation des ions ferricyanure $Fe(CN)_6^{3-}$, et le morphodrome qui en résulte a été établi à l'aide des deux méthodes expérimentales décrites en II.3.3. Eu égard aux faibles concentrations en ions trivalents, nous avons supposé dans la méthode des variations de température que la présence de ces ions ne changeait pas de manière très sensible la solubilité de NaCl. Ceci entraîne donc une légère erreur sur la mesure de β . Comme en outre la présence de ces ions ne change pas l'indice de réfraction des solutions saturées en NaCl, nous avons utilisé dans la méthode réfractométrique les indices de réfraction des solutions NaCl- H_2O pures. Puisque l'impureté se concentre par évaporation du solvant dans le même rapport que NaCl, les concentrations réelles en ions ferricyanure, au moment de la formation des premiers cristaux, ont été déduites des valeurs de la sursaturation.

Dans la figure 60, nous avons représenté le morphodrome de NaCl dans l'eau en présence d'ions ferricyanure, dont les concentrations sont exprimées en grammes par litre d'eau. Ce morphodrome est complexe et 200 points expérimentaux environ nous ont permis de mettre en évidence 5 domaines bien individualisés. Ces domaines correspondent aux faciès de croissance suivants : {100}, {100} + {120}, {100} + {120} + {110}, {110} et {111}. Le long du domaine {111} se trouve une zone très étroite où coexistent les

formes $\{110\}$ et $\{111\}$, zone que nous n'avons pas reportée dans le morphodrome. Notons que la forme $\{100\}$ apparaît nettement dans trois domaines, qu'elle tronque encore légèrement la forme $\{110\}$ et qu'elle ne disparaît entièrement que dans les domaines $\{110\} + \{111\}$ et $\{111\}$. Signalons enfin que les faces $\{120\}$ et $\{110\}$ présentent toujours une striation très fine dans la direction $\langle 001 \rangle$ et que la figure 61 représente un cristal de NaCl de forme $\{120\}$ dominante, caractéristique de l'action des ions complexes trivalents.

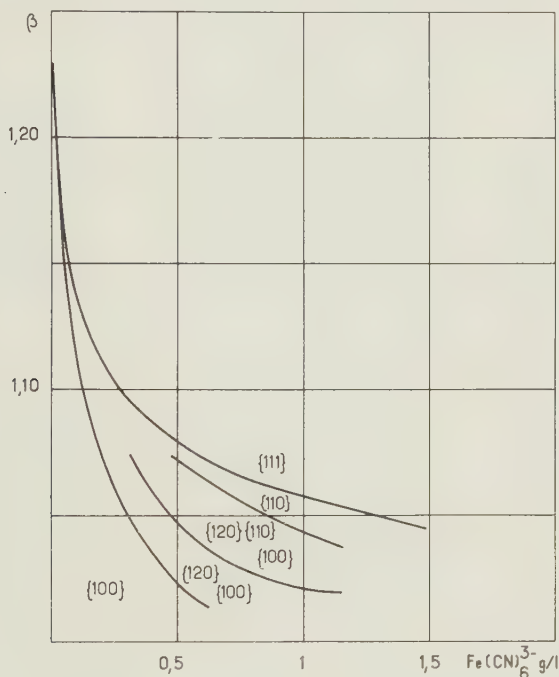


Fig. 60 - Morphodrome de NaCl dans l'eau en présence d'ions ferricyanure.

Les mêmes faciès de croissance peuvent être observés en remplaçant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ par $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ ou $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, mais à des concentrations supérieures. L'étude quantitative est cependant plus difficile car ces espèces sont moins stables en solution.

Nous avons également étudié la morphologie d'autres halogénures alcalins du type NaCl en présence d'ions ferricyanure [89] et il s'est avéré que seule l'espèce NaBr était influencée par ces ions et laissait apparaître sur $\{100\}$ des facettes $\{120\}$.

IV.3.2 - Interprétation des changements de faciès

L'interprétation des phénomènes de changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{120\} \longrightarrow \{110\} \longrightarrow \{111\}$ est probablement plus complexe que celles que nous avons rencontrées jusqu'à présent. Il est fort probable cependant

que dans la couche d'adsorption interviennent les ions Na^+ , puisque les espèces KF , LiBr et RbF [89] sur lesquelles n'agissent pas les ions ferricyanure ont des analogies métriques avec NaCl au moins aussi bonnes que l'espèce NaBr sur laquelle apparaît la forme {120}.

Bien que le composé $\text{Na}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$ ne soit pas connu à l'état cristallisé contrairement à $\text{K}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$, il est intéressant de noter que la face dominante (110) de l'espèce $\text{K}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$ [108] présente de bonnes concordances paramétriques avec les faces (120), (110) et (111) de NaCl et NaBr . Selon Okaya [109] l'espèce $\text{K}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$ est orthorhombique avec $\langle 100 \rangle = 10,43 \text{ \AA}$, $\langle 010 \rangle = 13,45 \text{ \AA}$ et $\langle 001 \rangle = 8,40 \text{ \AA}$. Dans le tableau IX nous résumons les concordances paramétriques.

Tableau IX

$\text{K}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$ faces rangées en $\text{\AA}$		NaCl et NaBr faces rangées		rangées NaCl en $\text{\AA}$	discor- dance en %	rangées NaBr en $\text{\AA}$	discor- dance en %
(110)	$\langle \bar{1}10 \rangle = 17$	(120)	$3 \langle 001 \rangle$	16,92	0,47	17,91	5,08
	$3 \langle 001 \rangle = 25,20$		$2 \langle 120 \rangle$	25,22	0,08	26,70	0,56
(110)	$\langle \bar{1}10 \rangle = 17$	(110)	$3 \langle 001 \rangle$	16,92	0,47	17,91	5,08
	$\langle 001 \rangle = 8,40$		$\langle 110 \rangle$	7,97	5,12	8,44	0,47
(110)	$\langle \bar{1}10 \rangle = 17$	(111)	$\langle 112 \rangle$	13,81	18,76	14,62	14
	$\langle 001 \rangle = 8,40$		$\langle 110 \rangle$	7,97	5,12	8,44	0,47
(110)	$\langle \bar{1}10 \rangle = 17$	(100)	$3 \langle 010 \rangle$	16,92	0,47	17,91	5,08
	$\langle 001 \rangle = 8,40$		$\langle 001 \rangle$	5,64	32,85	5,97	28,93

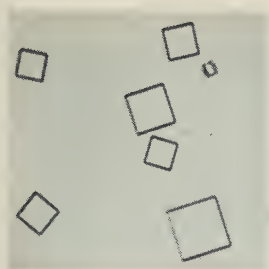
Ces concordances paramétriques doivent avoir un certain sens si du point de vue structural il n'y a pas incompatibilité d'encombrement stérique et de charges électrostatiques entre les faces (110) du composé bidimensionnel de la couche d'adsorption et les faces (120) (110) (111) de NaCl et NaBr . Okaya [109] cependant ne donne que partiellement la structure de $\text{K}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$ et nous ne pouvons pousser plus avant cette discussion.

Un essai d'interprétation, fondé également sur l'existence d'une couche d'adsorption de composition $\text{Na}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$, a été proposé par Hartman en 1965 [32]. Selon cet auteur, il faut que le composé d'adsorption fournisse à NaCl un PBC qui lie deux ions Na^+ distants de $1/2 \langle 112 \rangle = 6,91 \text{ \AA}$. Cette condition est réalisée si l'anion $\text{Fe} (\text{CN})_6^{3-}$ s'adsorbe de manière à ce que deux de ses sommets N distants de $4,56 \text{ \AA}$ se trouvent placés en face des deux ions Na^+ .

IV.4 - LES MORPHODROMES TYPE $\text{Fe} (\text{CN})_6^{4-}$

IV.4.1 - Résultats expérimentaux.

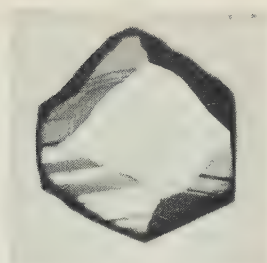
Les ions ferrocyanure ont une action tout à fait différente de celle des ions ferricyanure sur le faciès de croissance des cristaux de NaCl . Il est



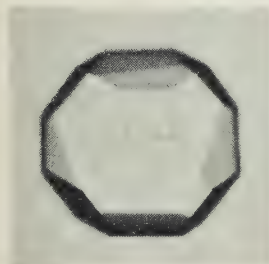
44



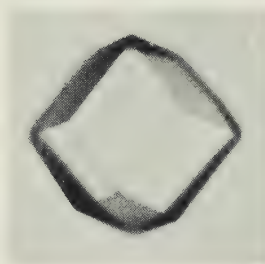
45



46



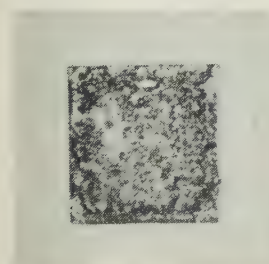
53



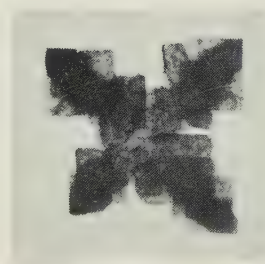
54



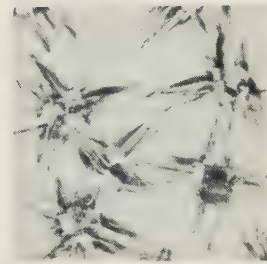
61



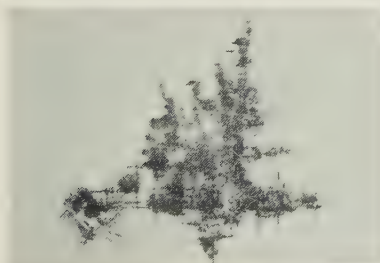
63



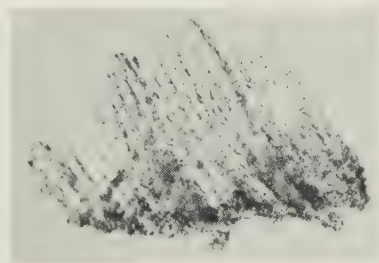
64



65



66



67

Fig. 44 - $\{100\}$ NaCl dans H_2O . Fig. 45 - $\{100\} + \{110\}$ NaCl dans $H_2O + NH_2-CH_2-COOH$: face $\{100\}$ lisse, gradins sur $\{110\}$ suivant $\langle 001 \rangle$. Fig. 46 - $\{110\}$ NaCl dans $H_2O + NH_2-CH_2-COOH$: gradins sur $\{110\}$ suivant $\langle 001 \rangle$. Fig. 53 - $\{100\} + \{110\}$ NaCl dans $H_2O + HgCl_2$: faces $\{100\}$ et $\{110\}$ lisses. Fig. 54 - $\{110\}$ NaCl dans $H_2O + HgCl_2$: faces $\{110\}$ lisses. Fig. 61 - $\{120\} + \{100\}$ NaCl dans $H_2O + Fe(CN)_6^{4-}$. Fig. 63 - $\{100\}$ NaCl dans $H_2O + Fe(CN)_6^{4-}$: germination tridimensionnelle sur $\{100\}$. Fig. 64 - Dendrites $\langle 111 \rangle$ de NaCl dans $H_2O + Fe(CN)_6^{4-}$. Fig. 65 - Dendrites $\langle 100 \rangle$ peu différenciées de NaCl dans $H_2O + Fe(CN)_6^{4-}$. Fig. 66 - Dendrites $\langle 100 \rangle$ très différenciées de NaCl dans $H_2O + Fe(CN)_6^{4-}$. Fig. 67 - Dernier stade de la différenciation des dendrites $\langle 100 \rangle$ de NaCl dans $H_2O + Fe(CN)_6^{4-}$.

difficile de parler ici de changement de faciès au sens exact du terme, c'est-à-dire apparition de nouvelles formes sur le faciès de croissance des cristaux, puisque l'action de ces ions se traduit par une croissance dendritique [87] [88] [94]. Il est possible cependant de tracer un morphodrome dans lequel sont reportés les différents aspects des cristaux, comme nous l'avons fait dans la figure 62 où l'on distingue 3 domaines :

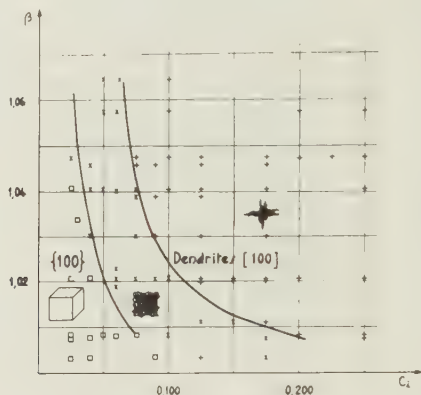


Fig. 62 - Morphodrome de NaCl dans l'eau en présence d'ions ferrocyanure.

- un domaine voisin de l'origine où la croissance de $\{100\}$ n'est pratiquement pas perturbée.

- un domaine intermédiaire où se forment d'une part des cubes présentant en de nombreux endroits une germination tridimensionnelle (fig. 63), et d'autre part des cubes très déformés présentant des excroissances dendritiques de direction $\langle 111 \rangle$ (fig. 64).

- un domaine enfin, où l'on observe une croissance dendritique de direction $\langle 100 \rangle$, dendrites de plus en plus différenciées à mesure que la teneur en ions ferrocyanure augmente (fig. 65, 66 et 67). Notons que si un cube se trouve placé dans les mêmes conditions de sursaturation et de concentration en ions ferrocyanure que les cristaux de la figure 65, il se hérise d'excroissances dendritiques, normales aux faces $\{100\}$.

Sur le morphodrome de la figure 62, on constate que les ions ferrocyanure ont une action encore plus puissante sur le faciès des cristaux de NaCl que les ions ferricyanure, dont l'action est cependant différente. Pour un degré de sursaturation β voisin de 1,02 il suffit en effet d'une teneur de 0,1 ion gramme par litre d'eau pour obtenir un changement radical de la forme de croissance des cristaux.

Ce morphodrome a été établi par la méthode des variations de température, et, comme pour les ions ferricyanure, nous avons fait l'hypothèse que la solubilité de NaCl ne changeait pas par rapport à celle du milieu pur, eu égard aux faibles concentrations en ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. En fait, il ne semble pas que nous ayons fait une erreur appréciable sur la mesure de β . Dans un récent travail [110], Van Damme indique en effet, pour les faibles teneurs en ions ferrocyanure des solubilités de NaCl très proches de celles du milieu pur. L'erreur sur β serait au maximum de $1,10^{-2}$.

Van Damme^(*), dans le travail cité, donne également un morphodrome de NaCl en présence d'ions ferrocyanure, qui est très proche du nôtre en ce qui concerne les concentrations en impureté et les faciès observés, mais différent quant aux sursaturations correspondantes. Nous pensons que cette différence est due avant tout à des conditions expérimentales peu définies, puisque l'auteur observe les cristaux après avoir procédé à la dessiccation d'une solution pendant plusieurs jours.

Le morphodrome établi par Cooke^(*) [111] avec des teneurs en ions ferrocyanure inférieures à 1.10^{-4} g/l est par contre entièrement différent du nôtre. Il en ressort, qu'à teneur constante en impureté et à sursaturation croissante, on observe d'abord des dendrites puis des cubes. Là encore, nous pensons que cette anomalie est due à la méthode expérimentale, et que l'auteur observe le faciès des cristaux à un moment où la sursaturation et la concentration en impureté ont varié, c'est-à-dire en fin de cristallisation. Il est possible cependant que de nouveaux phénomènes interviennent aux très faibles teneurs en ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

IV.4.2 - Interprétation du changement de faciès

Les mesures de l'adsorption des ions ferrocyanure sur les faces (100) des cristaux de NaCl qu'à effectuées Van Damme [110], montrent que l'isotherme d'adsorption est grossièrement du type Langmuir et présente un effet de saturation lorsque les faces (100) de NaCl sont recouvertes à raison de 6.10^{-8} g $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ cm^{-2} . Cette quantité correspond à $1.70.10^{14}$ ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ par cm^2 de la face (100) des cristaux de NaCl. Notons que cette valeur a été mesurée dans une solution saturée en NaCl, contenant un excès de cristaux de 1μ de diamètre et seulement $1.58.10^{20}$ ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pour 100 g d'eau. L'adsorption des ions ferrocyanure sur les faces (100) de NaCl est donc particulièrement énergique, et nous donnons une interprétation cristallochimique de leur action, fondée sur la substitution d'un ion Cl^- par un groupement CN de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur les faces (100) de NaCl (fig. 68). Lorsque la couche d'adsorption tend vers la saturation, il est nécessaire de faire appel à une compensation des charges négatives par les ions Na^+ de la solution. Dans la figure 69, les ions Cl^- de la face (100) de NaCl sont remplacés par les groupements CN des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ qui sont disposés de telle manière qu'ils réalisent un réseau plan quadratique de période 8,92 Å. Cette couche d'adsorption a probablement la compacité maximum qu'elle peut atteindre si les cations Na^+ compensent les charges négatives. Il faut 4 Na^+ par maille plane pour réaliser cette compensation et leur place est dictée par les sites à champ électrostatique le plus élevé, c'est-à-dire au-dessus des ions Cl^- de la face (100). La couche d'adsorption possède alors la stoechiométrie $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, et entre les 4 ions Na^+ peut se loger une molécule H_2O de sorte que ce composé bidimensionnel devienne $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{H}_2\text{O}$.

L'interprétation que nous venons de donner peut être confirmée de deux manières.

1/ Selon la figure 69, un ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ occupe une aire de $(8.92.10^{-8})^2$ cm^2 , ce qui signifie que la face (100) de NaCl peut être recouverte par $1.25.10^{14}$ ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ cm^{-2} si la compacité de la couche d'adsorption est maximum. Si l'on compare alors cette valeur à celle déterminée expérimentalement par Van Damme, on peut conclure, qu'aux erreurs expérimentales

(*) Le terme morphodrome que nous avons introduit [87] a été adopté par Van Damme et Cooke.

près, les faces (100) des cristaux de NaCl sont recouvertes par une monocouche d'ions ferrocyanure avec un degré de recouvrement égal à 1.

2/ La seconde confirmation de notre interprétation est que la couche d'adsorption (fig. 69), de composition hypothétique $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, restitue exactement un élément de la structure tridimensionnelle de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [112]. L'espèce $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est monoclinique, avec $\langle 100 \rangle = 9,34 \text{ \AA}$; $\langle 010 \rangle = 16,87 \text{ \AA}$; $\langle 001 \rangle = 9,34 \text{ \AA}$ et $\beta = 90^\circ 2'$. Les discordances entre rangées correspondantes de NaCl et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ne sont que de 4,5 %.

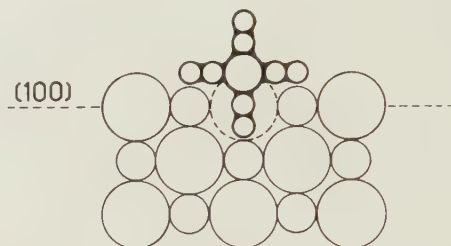


Fig. 68 - Ion ferrocyanure se substituant partiellement à un ion Cl^- sur une face (100) de NaCl.

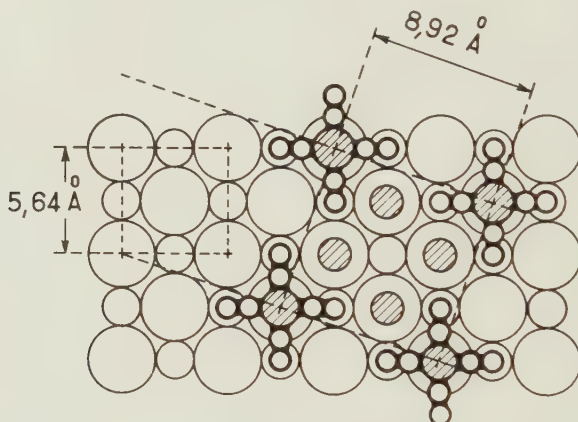


Fig. 69 - Face (100) de NaCl dans laquelle les ions ferrocyanure se sont substitués partiellement aux ions Cl^- , selon la manière de la figure 68. Compensation des charges de la couche d'adsorption par les ions Na^+ et formation d'un composé bidimensionnel $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Il est d'ailleurs fort probable que le cation Na^+ intervienne dans la couche d'adsorption, car les observations que nous avons faites sur d'autres halogénures du type NaCl ont montré que seules les espèces NaCN et NaBr se trouvaient influencées par les ions ferrocyanure et présentaient des dendrites, moins différenciées cependant que celles de NaCl. Quant au faciès des cristaux de KCl, il est peu modifié par la présence des ions ferrocyanure surtout aux concentrations auxquelles ces ions agissent sur NaCl. Dans notre interprétation, les discordances paramétriques sont de 5,3 % ; dans celle qu'à donnée Steinike [113] [114] et qui fait intervenir les rangées $\langle 110 \rangle$ de KCl, elles sont également de 5,3 %.

Du point de vue du mécanisme de la croissance de NaCl en présence d'ions ferrocyanure, il est probable que l'adsorption très énergétique de ces

ions dans les faces (100) de NaCl convienne aux effets prévus par la théorie de Cabrera et Vermilyea [39].

Les ions complexes adsorbés seraient pratiquement immobiles par rapport aux gradins de croissance qui avancent sur ces faces.

IV.4.3 - Action simultanée des ions ferro et ferricyanure

Nous avons trouvé [87] [89] [94] que l'effet de dendrites des ions ferrocyanure pouvait être contrecarré par la présence d'ions ferricyanure dans la solution. Une étude quantitative complète nécessite l'élaboration d'un morphodrome tridimensionnel comportant comme paramètres, la sursaturation, la concentration en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et la concentration en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Nous nous sommes cependant limités à l'étude de quelques sections de ce morphodrome. La figure 70 montre la section relative à une teneur constante en ions ferrocyanure (0,1 g/l) en fonction du degré de sursaturation β et de la concentration en ions ferricyanure dans la solution. Deux domaines sont clairement mis en évidence : l'un contient les dendrites de direction $\langle 100 \rangle$, l'autre les cristaux isométriques de formes $\{120\}$, $\{110\}$ ou $\{111\}$ que nous n'avons pas singularisées dans cette représentation. Dans un plan perpendiculaire au précédent, la figure 71 montre la ligne de séparation entre dendrites et cristaux isométriques pour trois valeurs différentes de β , en fonction cette fois des concentrations en ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. La pente des droites, nous indique que pour contrecarrer l'effet des ions ferrocyanure, les ions ferricyanure doivent être environ douze fois plus nombreux dans la solution.

La seule conclusion que nous pouvons tirer de cette étude est sur les deux sortes d'ions compensent leurs effets respectifs, ce qui laisse à supposer qu'ils ne s'adsorbent pas aux mêmes sites de croissance des faces de NaCl. Notre interprétation de l'action des ions ferrocyanure fait intervenir uniquement les faces (100) et celle relative aux ions ferricyanure les faces (120) (110) et (111) de NaCl.

IV.4.4 - Action réciproque de NaCl sur le faciès des cristaux de ferro et ferricyanure

Bunn [23], Royer [24] à [27] ainsi que Fenimore et Thrailkill [99] ont montré que si une espèce cristalline B produit en tant qu'impureté l'apparition d'une nouvelle face a sur les cristaux d'une espèce A, réciproquement l'espèce A produit en tant qu'impureté l'apparition d'une nouvelle face b sur les cristaux de l'espèce B. Parmi les exemples les plus connus, citons les systèmes NaCl-urée [23], NaCl-HgCl₂ [27] et NaCl-glycocolle [99]. Ceci signifie à l'échelle moléculaire que s'il se forme une couche d'adsorption compacte de B sur la face a de A, il doit se former réciproquement une couche d'adsorption compacte de A sur la face b de B. Royer a signalé que cet effet ne peut se produire que si l'espèce B possède une symétrie ou une structure différente de celle de A. Si cette condition n'est pas réalisée, il peut se former sur toutes les faces de l'espèce A une couche d'adsorption de l'espèce B, et cette adsorption "isométrique" ne produit aucun effet particulier sur le faciès de croissance des cristaux.

Afin de trouver des arguments supplémentaires à notre interprétation des phénomènes de changement de faciès, nous avons effectué quelques essais sur l'action réciproque de NaCl sur le faciès des cristaux de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $3\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Selon notre interprétation, concernant les couches d'adsorption sur les faces (100) d'une part et (120) (110) (111) de NaCl d'autre part, nous pouvions nous attendre à ce que la présence de NaCl provoque l'apparition des faces (010) de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $3\text{H}_2\text{O}$ et (110) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

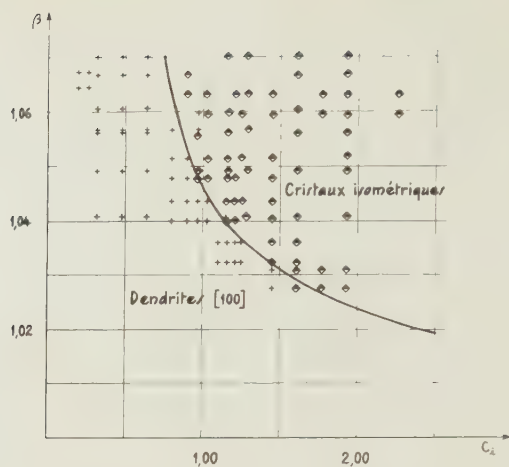


Fig. 70 - Effet compensateur des ions ferro et ferricyanure sur NaCl dans l'eau, pour une teneur constante en ions ferrocyanure (0,1 g/l).

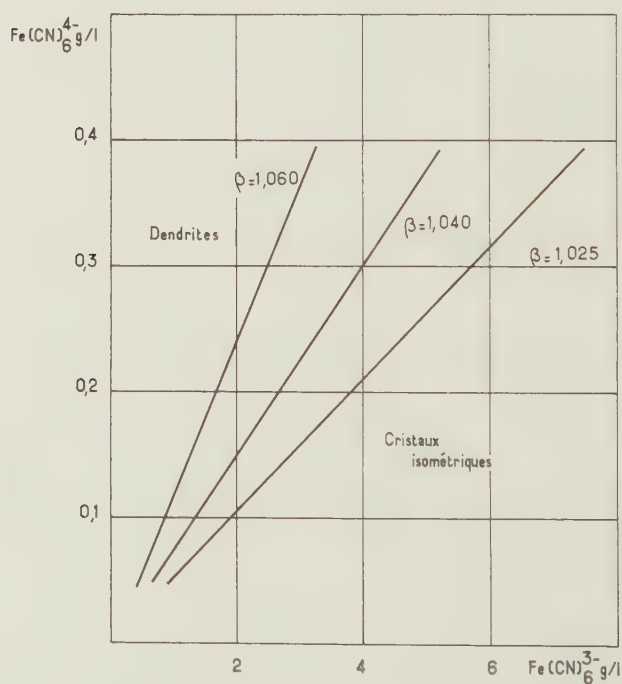


Fig. 71 - Effet compensateur des ions ferro et ferricyanure sur NaCl dans l'eau à différentes sursaturations.

En fait, ces faces existent déjà sur ces espèces en l'absence de NaCl, et l'addition de NaCl ne provoque aucun changement particulier dans le développement relatif de leurs aires. Cet effet faible, ou inexistant, est vraisemblablement dû au fait que l'adsorption des ions monovalents Na^+ et Cl^- est faible sur les faces (010) de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $3\text{H}_2\text{O}$ et (110) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Réciproquement il n'en est pas ainsi, car l'adsorption des ions trivalents et tétravalents est, nous l'avons vu, particulièrement efficace sur les faces (120) (110) (111) d'une part, et (100) de NaCl d'autre part.

IV.5 - LES DECROISSANCES CONCAVES DE NaCl

Les phénomènes de changement de faciès décrits précédemment doivent trouver leur origine dans une adsorption sélective des impuretés sur les différentes faces des cristaux de NaCl. Il suffit d'ailleurs que cette adsorption soit temporaire pour que ces phénomènes aient lieu. Ceci a été montré par de nombreux auteurs dans le cas de la croissance convexe, mais les résultats obtenus par l'étude des décroissances concaves en fournissent une preuve indiscutable.

Cette méthode d'étude des formes cristallines a été imaginée par Friedel [29] et consiste à procéder à la dissolution très lente d'une cavité cylindrique creusée dans un monocristal. La dissolution provoque l'apparition d'un cristal négatif dont le faciès reflète les effets du solvant et des impuretés de la solution. Cette technique a l'avantage d'être très facile à réaliser, mais a aussi l'inconvénient de ne pas permettre l'étude des formes de décroissance en fonction de la désaturation de la solution ($\beta < 1$). En effet, si le milieu est par trop désaturé, la cavité se dissout rapidement et présente des facettes extrêmement arrondies, au lieu de se transformer en un cristal négatif limité par des faces planes.

IV.5.1 -

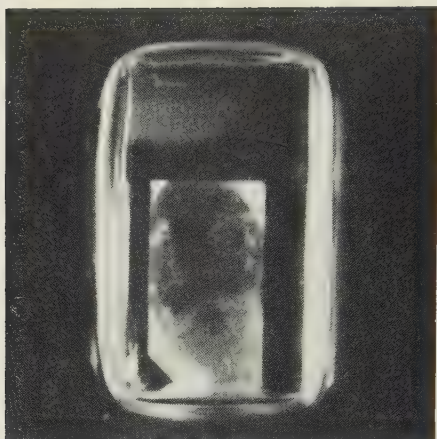
En solution aqueuse pure, la cavité creusée dans le monocristal de NaCl présente, après quelques jours de dissolution lente, l'aspect d'un cristal négatif de forme {100} (fig. 72). Les phénomènes observés sont analogues à ceux qui se passent à faible sursaturation lors de la croissance convexe, et leur interprétation relève des considérations théoriques que nous avons formulées dans le chapitre III.

IV.5.2 -

Lorsqu'une substance étrangère active se trouve dans la solution, les phénomènes sont entièrement différents ; la vitesse de dissolution est considérablement ralentie et il apparaît sur le cristal négatif de nouvelles formes cristallines.

Nous allons examiner tout d'abord l'influence sur ces cristaux négatifs, des impuretés qui provoquent les morphodromes du type CdCl_2 (fig. 39) ; différents cas sont à envisager ici.

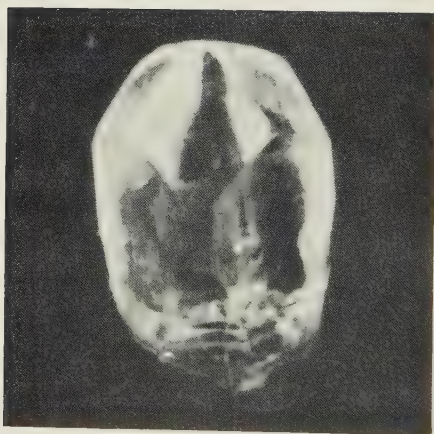
Les ions Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ainsi que l'urée font apparaître sur le cristal négatif la forme {111}. Selon leur concentration, cette forme peut être seule, ou en troncature sur {100} (fig. 73). Les ions Mg^{2+} et CO_3^{2-} par contre n'ont aucune influence sur la morphologie du cristal [30] et celui-ci est toujours



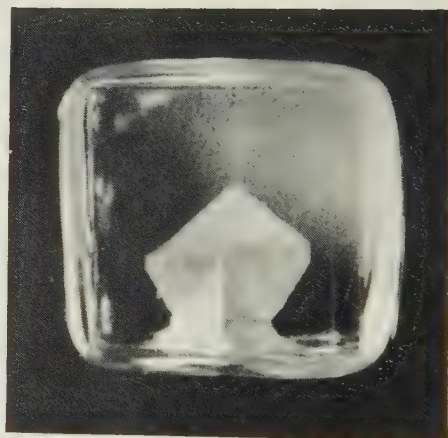
72



73



74



75

Fig. 72 - Décroissance concave de NaCl en solution aqueuse pure : {100}.

Fig. 73 - Décroissance concave de NaCl en présence d'urée : {100} + {111}.

Fig. 74 - Décroissance concave de NaCl en présence de glycolle à pH = 5,7 : {110}.

Fig. 75 - Décroissance concave de NaCl en présence d'ions ferrocyanure à 10^{-3} g/l : {111}.

limité par des faces (100) quelle que soit la concentration de ces impuretés dans la solution. Il est intéressant de noter, qu'en croissance convexe (fig. 39) ces impuretés n'agissent qu'à forte teneur et à sursaturation élevée ($\beta > 1,10$). Signalons enfin que selon Kern [30] les ions Pb^{2+} font apparaître en plus de {111}, les formes {120} et {110}.

En présence de formamide, les cristaux négatifs de NaCl ne présentent que les formes {100} et {111} selon la concentration de cette substance dans la solution. Dans la formamide pure, apparaît uniquement la forme {111}. Les mêmes résultats peuvent être obtenus sur l'espèce KCl.

On voit que dans la généralité des cas, les phénomènes sont identiques en décroissance concave qu'en croissance convexe et leur interprétation semble devoir relever des mêmes considérations cristallochimiques.

L'action des ions du type Cd^{2+} et de l'urée s'explique parfaitement par une adsorption très énergique dans les sites de pas répétable du cristal négatif. Cette adsorption provoque un freinage sélectif de la vitesse de dissolution des faces (111), et permet leur apparition. Les effets particuliers des ions Pb^{2+} nécessiteraient quelques considérations supplémentaires, puisque, comme nous l'avons déjà signalé lors de notre interprétation des formes de croissance convexe, $PbCl_2$ n'est pas du même type structural que $CdCl_2$.

La formamide par contre, agit comme un solvant dipolaire. Son moment dipolaire plus élevé que celui de l'eau, lui permet de se substituer aux molécules H_2O dans les sites de pas répétable, et il en résulte que pour une certaine teneur en formamide la forme {100} ne peut plus apparaître sur le cristal.

IV. 5.3 -

Les ions dipolaires glycolle ne font apparaître que le cristal négatif que la forme {110}, (fig. 74) alors que le chlorure mercurique provoque l'apparition des formes {110} et {111}. Si l'on compare ces résultats aux morphodromes des figures 43 et 52, on constate qu'il y a symétrie parfaite de l'action de ces impuretés sur les cristaux de NaCl, qu'ils soient positifs ou négatifs. On remarque en effet que les ions dipolaires glycolle (fig. 43) inhibent l'apparition de {111}, alors que le chlorure mercurique (fig. 52) provoque l'apparition de {111} + {110} et {110} à très faible sursaturation.

Il est donc tout à fait plausible que dans les phénomènes de décroissance concave, les faces (110) du cristal négatif résultent de l'action des ions dipolaires $NH_3^+ - CH_2 - COO^-$ ou de la formation du composé bidimensionnel hypothétique Na_2HgCl_4 , H_2O .

IV. 5.4 -

Les ions $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Fe(CN)_6^{4-}$ ont une action tout à fait différente en décroissance concave qu'en croissance convexe. En effet, n'apparaît sur le cristal négatif que la forme {111} (fig. 75) et ceci quelle que soit la concentration en ions trivalents ou tétravalents. Ici encore, les ions tétravalents agissent à une concentration 10 fois plus faible que celle des ions trivalents, et il est remarquable que leur effet se manifeste déjà à une concentration de 1.10^{-4} g/l et reste le même jusqu'à 10 g/l.

En ce qui concerne l'action des ions ferrocyanure, nous avons émis l'hypothèse que l'effet de dendrites produit par ces ions pendant la croissance des cristaux, est dû à une adsorption très énergique, avec substitution des ions Cl^- de la face (100) de NaCl par les groupements CN de $Fe(CN)_6^{4-}$.

Quant aux ions ferricyanure qui font apparaître les formes {120} {110} et {111}, ils réaliseraient à la surface des cristaux, un composé bidimensionnel de stoechiométrie $\text{Na}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$. Les ions $\text{Fe} (\text{CN})_6^{3-}$ pourraient s'adsorber dans les gradins de (120) et (110).

Ces deux interprétations ne sont cependant pas applicables aux phénomènes de décroissance concave. Il est fort probable en effet que les ions $\text{Fe} (\text{CN})_6$, trivalents ou tétravalents, ne peuvent s'adsorber efficacement qu'en des endroits où la rugosité de surface du cristal négatif est la plus grande, c'est-à-dire dans les sites de pas répétable. Dans ce cas les ions complexes ne ralentissent sélectivement que la vitesse de dissolution des faces (111), et celles-ci sont les seules à apparaître.

IV.6 - CONCLUSION

Les substances étrangères actives peuvent être réparties en quatre grands groupes selon les effets qu'elles produisent sur le faciès des cristaux de NaCl. Chacun de ces groupes est caractéristique d'une ou de plusieurs formes cristallines ; aux groupes Cd^{2+} , $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $\text{Fe} (\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe} (\text{CN})_6^{4-}$ correspondent respectivement les formes {111}, {110}, {120} + {110} + {111} et enfin les dendrites de direction $\langle 100 \rangle$. Dans tous les cas cependant, le développement relatif de ces formes par rapport à {100} dépend essentiellement de deux paramètres qui sont la sursaturation et la concentration en impureté dans la solution.

Du point de vue des mécanismes qui sont à l'origine des phénomènes de changement de faciès, il nous faut distinguer deux cas.

1/ L'impureté permet aux faces qu'elle fait apparaître une croissance par extension latérale de couches, si ce mode de croissance n'existe pas dans le milieu pur. C'est probablement ce qui se passe pour les faces (110) et (120), et l'interprétation des phénomènes doit relever du schéma thermodynamique proposé par Stranski [35] à [38].

Transposé dans le langage des PBC cela signifie selon Hartman et Kern [32] [46], que l'impureté impose au cristal ses propres chaînes de liaisons fortes. Cette hypothèse implique que la couche adsorbée réalise des liaisons d'adsorption avec le cristal, et qu'à l'intérieur de cette couche existent des liaisons latérales entre les divers constituants.

2/ L'impureté freine l'extension latérale des couches de croissance, et l'interprétation des phénomènes relève de la théorie de Cabrera et Vermilyea [39] et de Bliznakov [40].

Du point de vue cristallochimique, les phénomènes s'interprètent en supposant que les impuretés s'adsorbent sur les faces du cristal, de manière à réaliser des composés bidimensionnels d'adsorption dont la stoechiométrie et la structure peuvent être voisines de celles de composés tridimensionnels connus. D'une façon générale, l'effet des impuretés est d'autant plus important que la couche d'adsorption est mieux organisée. Rappelons nos interprétations en ce qui concerne les quatre grands groupes de substances étrangères actives.

Les impuretés du groupe Cd^{2+} s'adsorbent dans les sites vacants des faces (111)₂. Il en résulte que les ions Cd^{2+} par exemple, s'entourent octaédriquement de 3 ions Cl^- du côté du cristal, et de 3 ions Cl^- ou trois molécules H_2O du côté de la solution. Le composé bidimensionnel d'adsorption sur les faces (111)₂ de NaCl, aurait alors une structure voisine de celle de CdCl_2 à l'état cristallisé.

Dans le groupe du glycolle, deux cas sont à envisager. Le glycolle proprement dit agit de par ses ions dipolaires $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ qui s'adsorbent dans les gradins des faces $(110)_2$. Ils forment des chaînes suivant la direction $\langle 001 \rangle$ du cristal et réalisent des liaisons latérales avec les ions Na^+ et Cl^- suivant $\langle 110 \rangle$. Le composé bidimensionnel pourrait avoir la stoechiométrie $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, $(\text{NaCl})_3$. Quant au chlorure mercurique, il s'adsorbe sur les faces (110) en mettant en commun avec le cristal une partie des ions Cl^- des chaînes d'octaèdres $[\text{HgCl}_4^{2-}]_n$ qui sont adsorbées selon la direction $\langle 110 \rangle$ du cristal. Le composé bidimensionnel d'adsorption aurait la stoechiométrie Na_2HgCl_4 , H_2O dont la structure n'est pas connue, mais qui est vraisemblablement isomorphe de K_2HgCl_4 , H_2O .

Les anions complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ s'ancrent très énergiquement dans les faces (100) de NaCl , par substitution d'un ion Cl^- par un de leurs groupements CN . Le composé d'adsorption bidimensionnel pourrait être $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, H_2O puisqu'il restitue un élément de la structure tridimensionnelle de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $3\text{H}_2\text{O}$.

Les anions complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ s'adsorbent selon une couche dont la composition est vraisemblablement $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, tout à fait semblable à la structure du composé tridimensionnel $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Nous n'avons effectué aucune mesure directe de l'adsorption des impuretés sur les différentes faces des cristaux de NaCl , et la littérature n'est pas très abondante dans ce domaine.

En ce qui concerne l'adsorption des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur les faces (100) , nous avons signalé en IV.4 que les mesures effectuées par Van Damme [110] confirment notre interprétation des phénomènes de changement de faciès qui résultent de l'action de ces ions.

Quelques mesures de l'adsorption des impuretés des groupes Cd^{2+} et glycolle ont été effectuées sur les faces (100) , (110) et (111) de NaCl par Hille et Jentsch [115] [116] [117].

Dans le système NaCl -glycolle [115] les auteurs trouvent une adsorption positive sur les faces (100) et (110) ; l'isotherme croît avec la teneur en impureté dans la solution mais ne présente pas de phénomène de saturation. A partir des valeurs indiquées par ces auteurs, on peut calculer que les quantités adsorbées sur les cristaux dans une solution à 10 % de glycolle correspondent sensiblement à $3 \cdot 10^{15}$ molécules de glycolle par cm^2 de NaCl . Les couches d'adsorption seraient donc de très grande épaisseur, et croîtraient avec la teneur en glycolle dans la solution.

Les effets les plus surprenants sont ceux que les auteurs obtiennent avec les ions Cd^{2+} et Mn^{2+} , et les molécules d'urée.

Dans le système NaCl -urée, l'isotherme d'adsorption sur les faces (100) commence par être positive, passe par un maximum, décroît et devient négative.

Les résultats obtenus sur les faces (111) dans le système NaCl -urée [115], et les faces (100) et (111) dans les systèmes NaCl - Cd^{2+} et NaCl - Mn^{2+} [117] sont encore plus curieux. Hille et Jentsch mettent en évidence une adsorption négative de ces impuretés, c'est-à-dire un enrichissement en molécules d'eau au voisinage immédiat des surfaces cristallines. Ces adsorptions négatives sont très importantes, du moins aux fortes concentrations en substances

étrangères, et s'étendraient sur un grand nombre de couches. Aux faibles concentrations l'isotherme est mal connue mais l'adsorption est légèrement positive. Selon les valeurs expérimentales données par les auteurs [117] l'adsorption serait de l'ordre de $3,75 \cdot 10^{-5}$ ion gramme Cd^{2+} par cm^2 de NaCl . Cette quantité correspond sensiblement à $1 \cdot 10^{14}$ ions Cd^{2+} par cm^2 et par conséquent à une monocouche sur les faces de NaCl .

La conclusion provisoire que nous pouvons tirer des mesures de Hille et Jentsch est qu'il se forme une monocouche de substance étrangère dès les plus faibles concentrations en ions Cd^{2+} et Mn^{2+} dans la solution et que toute concentration supérieure serait inopérante sur les surfaces. L'enrichissement de la "phase superficielle" en molécules d'eau (adsorption négative) pourrait être dû alors à une répulsion en dehors de la couche diffuse de Gouy-Stern, des ions Cd^{2+} et Mn^{2+} de la solution, par cette monocouche saturée. Quant au maximum que présente l'isotherme d'adsorption de l'urée sur les faces (100) de NaCl , il pourrait être expliqué selon Bienfait, Kern, et Mutaftschiev [118] par la formation d'un composé bidimensionnel de stoechiométrie NaCl , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O . Actuellement, ces mesures d'adsorption sont reprises par d'autres collaborateurs de Stranski à titre de vérification. Nous suggérons qu'elles soient effectuées à des concentrations en impureté 100 fois plus faibles, concentrations qui correspondraient alors à celles qui sont nécessaires pour obtenir les phénomènes de changement de faciès décrits dans le chapitre IV.

Hille et Jentsch [115] [117] interprètent leurs mesures de manière différente. Ils pensent qu'il se fixe à la surface du cristal, des molécules d'eau provenant d'une dépolymérisation des polymères $(\text{H}_2\text{O})_n$ de la solution sous l'influence des ions étrangers. Cette hypothèse est cependant difficile à justifier selon nos connaissances actuelles sur les solutions saturées et sursaturées en NaCl .

V. — CONCLUSION

Le but de ce travail a été d'apporter une contribution à la connaissance des formes de croissance des halogénures alcalins du type structural NaCl en solution. L'essentiel de ce travail concerne cependant la seule espèce cristalline NaCl, dont nous avons étudié les formes de croissance d'une part en milieu pur et d'autre part en présence de substances étrangères actives.

Nous avons montré que NaCl croît dans un solvant dipolaire comme l'eau ou la formamide, en présentant des faces (100) et (111) selon la sursaturation du milieu. Ces deux types de faces peuvent s'étendre par extension latérale de couches. Les mesures des vitesses normales d'avancement des faces (100) et (111) montrent qu'il peut y avoir inversion du rapport des vitesses de croissance pour une certaine valeur critique de la sursaturation.

Nous avons montré du point de vue théorique, que l'adsorption des molécules d'un solvant dipolaire dans les différents sites de croissance et gradins de (100) et (111)₂, permet à ces faces de croître par extension latérale de couches. En phase vapeur, seule la face (100) présente cette propriété. Nous avons envisagé les différents mécanismes de croissance qui permettent de rendre compte de l'inversion du rapport des vitesses normales d'avancement des faces (100) et (111)₂. Il est probable que ce soit le mécanisme de croissance par spirales, conditionné par la diffusion de surface, qui opère à la fois sur (100) et (111)₂.

Des mesures de vitesses de croissance devraient être entreprises dans des conditions expérimentales meilleures que les nôtres. Du point de vue pratique, nous proposons que ces mesures soient effectuées sur des cristaux de NaCl de plus grande dimension et avec un appareillage du type de celui décrit par Bennema [74]. Afin que ces mesures soient possibles dans les domaines d'apparition de {100} et de {111} nous proposons que le solvant soit la formamide. Dans ce solvant en effet, les phénomènes de changement de faciès se produisent à un degré de sursaturation extrêmement faible ($\beta \sim 1,004$), facilement accessible par la méthode de Bennema.

Nous avons repris l'étude détaillée de l'influence des impuretés sur le faciès de croissance des cristaux de NaCl. Nous avons défini un certain nombre de diagrammes d'état dans lesquels chaque domaine caractérise une forme {hkl} pour des valeurs bien déterminées de la sursaturation et de la concentration en impureté. Ces diagrammes ont été désignés sous le terme de morphodromes. Quatre types de morphodromes ont été mis en évidence : type CdCl₂ caractérisé par (111), type NH₂-CH₂-COOH caractérisé par (110), type Fe(CN)₆³⁻ caractérisé par (120) (110) (111), type Fe(CN)₆⁴⁻ caractérisé par les dendrites de direction <100>. Chacun de ces types correspond à tout un ensemble de substances étrangères actives.

Les mécanismes de la croissance des faces cristallines en présence des impuretés, doivent relever de considérations cinétiques. En effet, quelle que soit la concentration de ces impuretés dans la solution, celles-ci sont inopérantes si les degrés de sursaturation β sont inférieurs aux valeurs indiquées dans les morphodromes. Nous sommes partis de l'hypothèse suivante : sur certaines faces (hkl) de NaCl existe un composé bidimensionnel d'adsorption qui permet aux faces de croître par couches successives tout en freinant leur extension latérale.

A l'aide de considérations cristallochimiques, nous avons montré que l'apparition d'une face (hkl) peut s'interpréter par la formation d'un composé bidimensionnel d'adsorption dont la stoechiométrie et la structure sont voisines de celles de composés tridimensionnels connus.

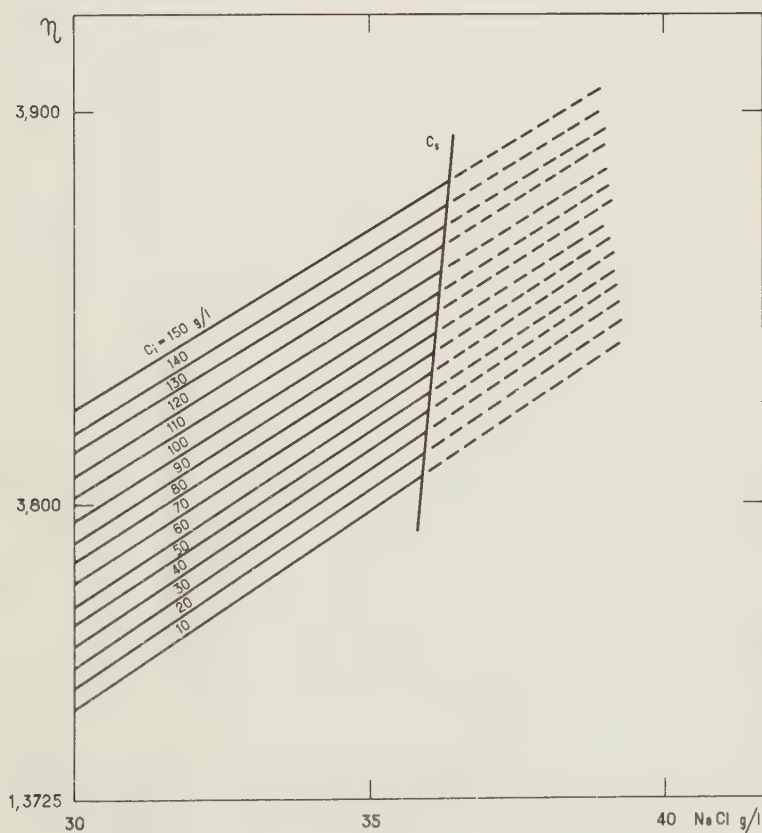
Dans le cas des ions ferrocyanure, les mesures d'adsorption de Van Damme [110] confirment l'existence du composé bidimensionnel d'adsorption'. L'épaisseur de ce composé est d'une couche moléculaire. Actuellement, les mesures de Hille et Jentsch [115] [116] [117] conduisent à un certain nombre de contradictions. Il est probable cependant qu'elles pourraient aboutir à des résultats intéressants, si elles étaient reprises dans de meilleures conditions.

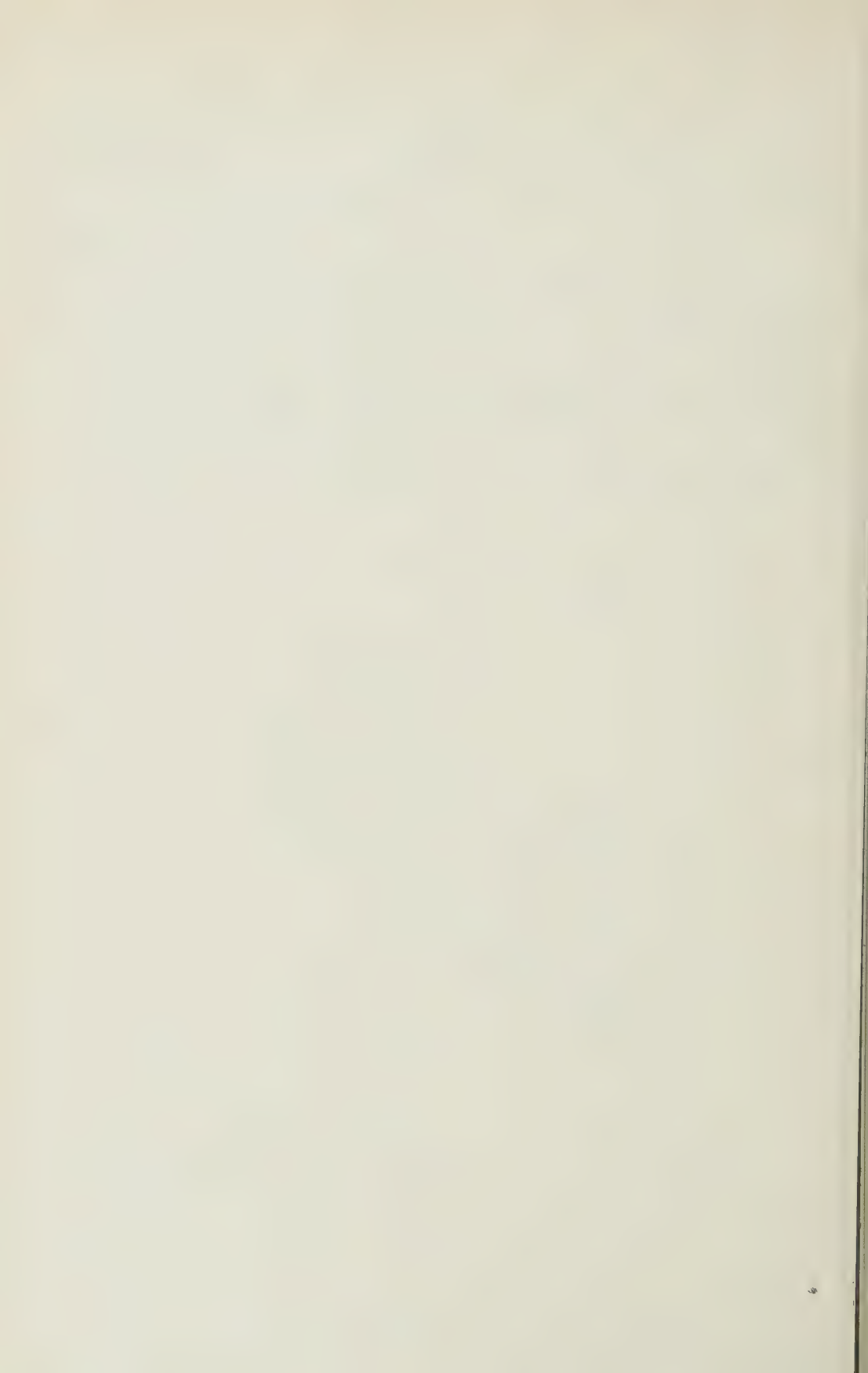
APPENDICE I

1/ Solubilités c_s de NaCl à 20°C en g/100 g de solution $H_2O + H-CO-NH_2$.

% $H-CO-NH_2$ dans 100 g $H_2O + H-CO-NH_2$	0	20	40	60	80	100
c_s NaCl à 20°C en g/100 g de solution $H_2O + H-CO-NH_2$	35,85	29,38	23,50	18,41	13,83	8,99

2/ Indice de réfraction η des solutions NaCl- H_2O , de teneurs c_1 en $H-CO-NH_2$ (g/l H_2O)



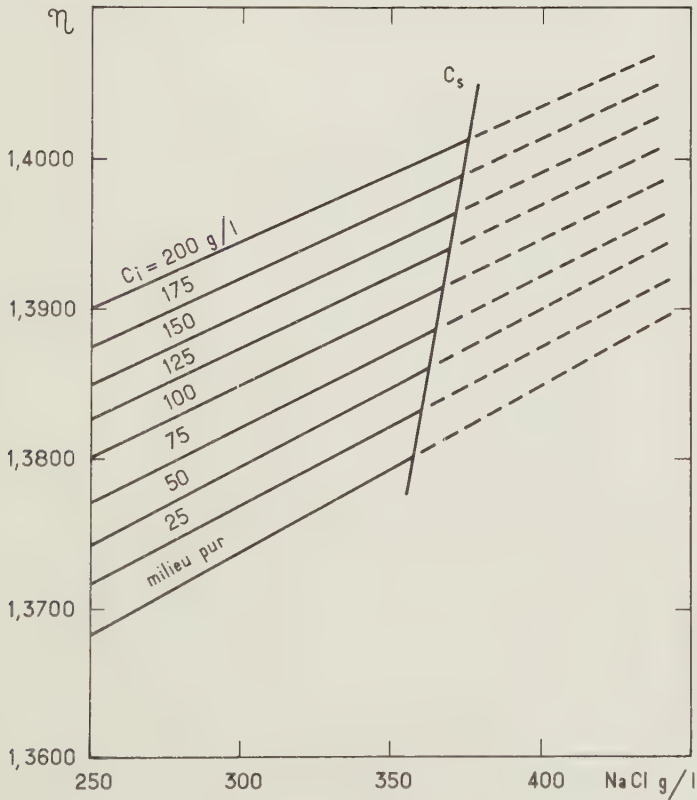


APPENDICE II

1/ Solubilités de NaCl en g/100 g H₂O en fonction de la température T et de la teneur c_1 en NH₂-CH₂-COOH.

T en °C c_1 NH ₂ -CH ₂ -COOH en g/l H ₂ O	20	30	40	50	60	70	80
100	36,88	37,15	37,50	37,90	38,32	38,84	39,42
125	37,12	37,38	37,72	38,16	38,62	39,13	39,77
150	37,43	37,66	38,02	38,48	38,93	39,45	40,15
175	37,52	37,96	38,38	38,81	39,25	39,83	40,45
200	37,73	38,26	38,70	39,14	39,65	40,11	40,78

2/ Indices de réfraction η des solutions NaCl-H₂O, de teneurs c_1 en NH₂-CH₂-COOH (g/l H₂O)



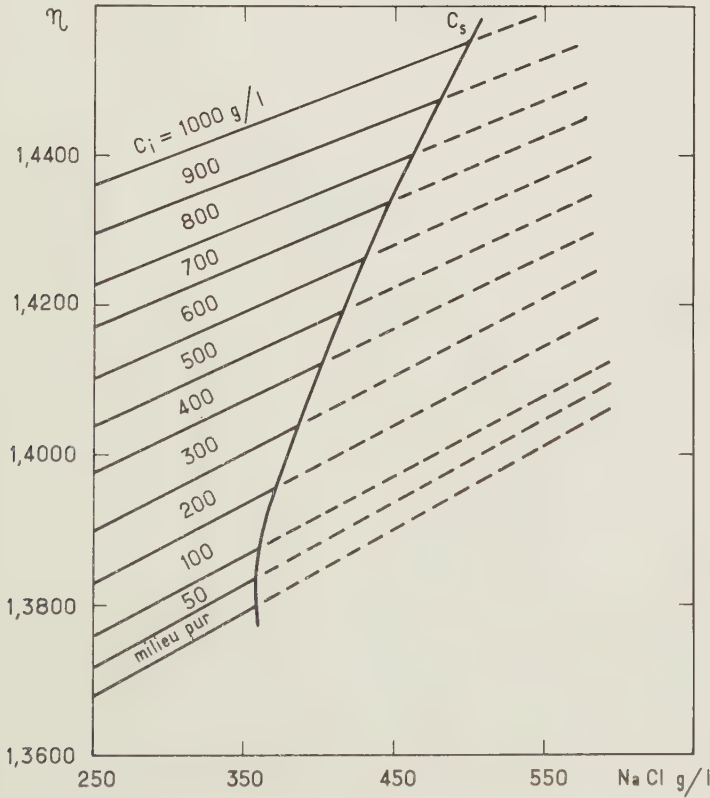


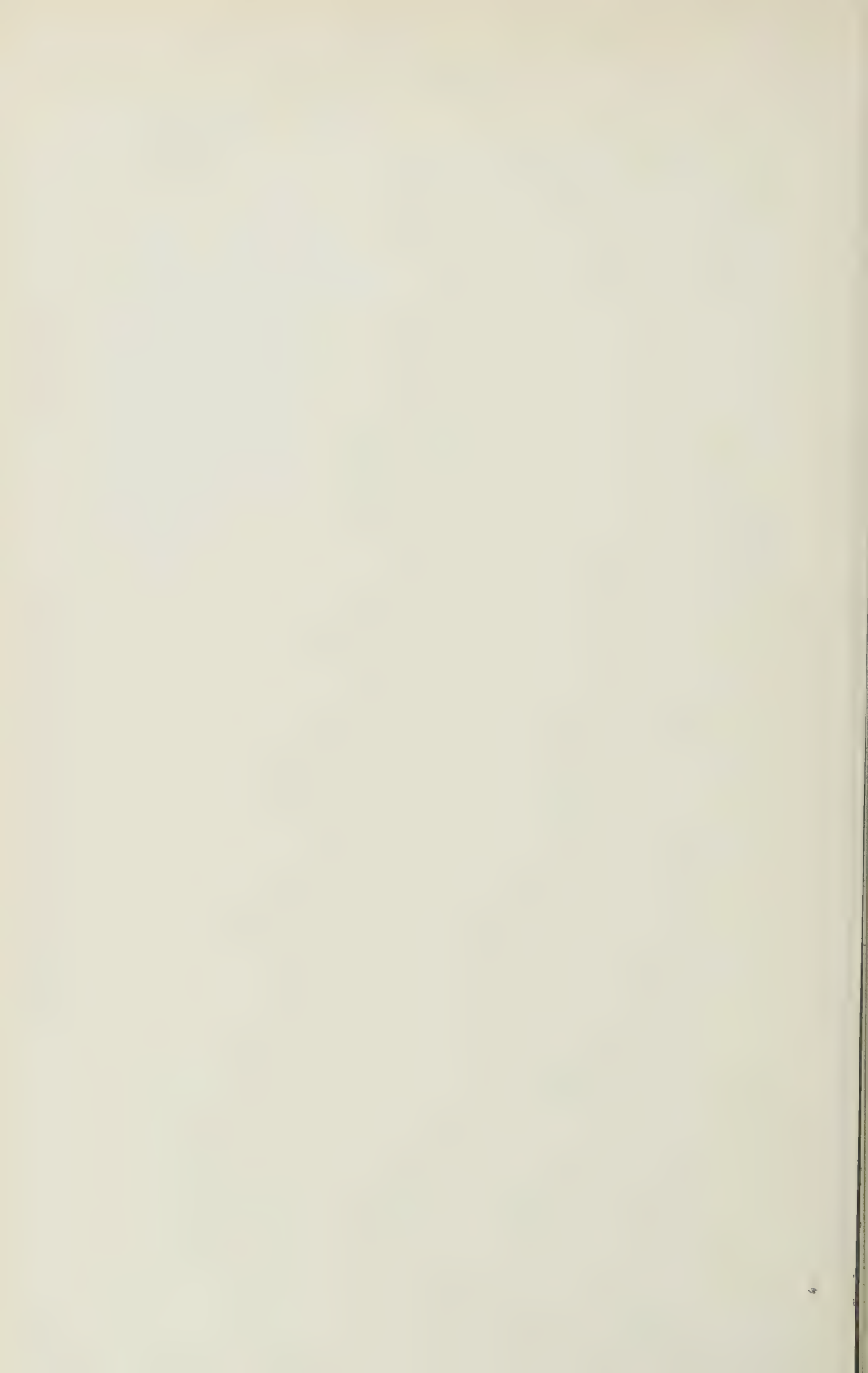
APPENDICE III

1/ Solubilités de NaCl en g/100 g H₂O en fonction de la température T et de la teneur c_i en Hg Cl₂

T en °C c_i HgCl ₂ en g/l H ₂ O	20	30	40	50	60	70	80
0	35,85	36,07	36,40	36,80	37,20	37,60	38,04
100	36,75	36,98	37,31	37,66	38,00	38,43	38,88
200	37,86	38,08	38,34	38,62	38,98	39,38	39,92
500	41,76	42,02	42,28	42,54	42,81	43,12	43,44
700	45,00	45,20	45,41	45,55	45,74	46,06	46,40
800	46,60	46,80	47,04	47,18	47,36	47,62	47,88
900	48,28	48,41	48,59	48,75	48,97	49,22	49,56
1000	50,10	50,15	50,25	50,44	50,67	50,95	51,24

2/ Indices de réfraction η des solutions NaCl-H₂O, de teneurs c_i en HgCl₂ (g/l H₂O)





BIBLIOGRAPHIE

- [1] CURIE P. - Bull. Soc. Fr. Minér. 8 (1885) 145.
- [2] GIBBS J.W. - Scientific Papers, Dover Publications Inc., New York (1961) 219.
- [3] VOLMER M. - Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf, Leipzig (1939) 87.
- [4] WULFF G. - Z. Krist. 34 (1901) 449.
- [5] STRANSKI I.N., KAISCHEW R. - Z. Phys. Chem. 26 (1934) 100.
- [6] KAISCHEW R., STRANSKI I.N. - Z. Phys. Chem. 26 (1934) 114.
- [7] STRANSKI I.N., KAISCHEW R. - Z. Phys. Chem. 26 (1934) 312.
- [8] HONIGMANN B. - Gleichgewichts-und Wachstumsformen von Kristallen, Steinkopf, Darmstadt (1958).
- [9] VOLMER M. - Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf, Leipzig (1939) 100.
- [10] BURTON W.K., CABRERA N., FRANK F.C. - Phil. Trans. A243 (1951) 299.
- [11] HONIGMANN B. - Z. Elektrochem. 56 (1952) 342.
- [12] LEMMLEIN G. - Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 98 (1954) 973.
- [13] KLIJA M.O. - Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 100 (1955) 259.
- [14] BIENFAIT M., KERN R. - Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 87 (1964) 604.
- [15] MASON B.J. - The Physics of Clouds, Clarendon Press, Oxford (1957).
- [16] DOREMUS R.H. - Growth and Perfection of Crystals, Wiley and Sons Inc. New York (1958).
- [17] KERN R. - Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 76 (1953) 325.
- [18] KERN R. - Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 78 (1955) 461.
- [19] KERN R. - Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 78 (1955) 497.
- [20] KERN R. - C.R. Paris 240 (1955) 324.
- [21] GAUBERT P. - Bull. Soc. Fr. Minér. 23 (1900) 211.
- [22] GAUBERT P. - C.R. Paris 180 (1925) 378.
- [23] BUNN C.W. - Proc. Roy. Soc. A141 (1933) 567.
- [24] ROYER L. - C.R. Paris 198 (1934) 185.
- [25] ROYER L. - C.R. Paris 198 (1934) 585.

- [26] ROYER L. - C.R. Paris 198(1934) 949.
- [27] ROYER L. - C.R. Paris 198(1934) 1868.
- [28] SEIFERT H. - Z. Elektrochem. 56 (1952) 331.
- [29] FRIEDEL G. - Bull. Soc. Fr. Minér. 48 (1925) 6.
- [30] KERN R. - Bull. Soc. Fr. Minér. 76 (1953) 391.
- [31] BUCKLEY H.E. - Cristal Growth, Wiley and Sons Inc., New York (1951)
- [32] HARTMAN P. - Adsorption et Croissance Cristalline, CNRS, Paris (1965) 477.
- [33] GIBBS J.W. - Scientific Papers, Dover Publications Inc., New York (1961) 229.
- [34] HERRING C. - Structure and Properties of Solid Surfaces, Gomer and Smith, Chicago (1952) 42.
- [35] STRANSKI I.N. - Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 79 (1956) 359.
- [36] LACMANN R., STRANSKI I.N. - Growth and Perfection of Crystals, Doremus R.H. Wiley and Sons Inc., New York (1958) 427.
- [37] KNACKE O., STRANSKI I.N. - Ergebn. Exakt. Naturw. 26 (1952) 383.
- [38] LACMANN R. - Z. Krist. 112 (1959) 169.
- [39] CABRERA N., VERMILYEA D.A. - Growth and Perfection of Crystals, Doremus R.H. Wiley and Sons Inc., New York (1958) 393.
- [40] BLIZNAKOV G., KIRKOVA E. - Z. phys. Chem. 206 (1957) 271.
- [41] CHERNOV A. - Sov. Phys. Uspekhi 4 (1961) 116.
- [42] HARTMAN P., PERDOK W.G. - Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap., B 55 (1952) 134.
- [43] HARTMAN P., PERDOK W.G. - Acta Cryst. 8 (1955) 49
- [44] HARTMAN P. - Z. Krist. 119 (1963) 65.
- [45] WOLFF G.A. - Z. phys. Chem. 31 (1962) 1.
- [46] HARTMAN P., KERN R. - C.R. Paris 258 (1964) 4591.
- [47] BASSETT G.A. - Phil. Mag. 3 (1958) 1042.
- [48] BETHGE H. - Phys. Stat. Sol. 2 (1962) 3, 775.
- [49] SELLA C., CONJEAUD P., TRILLAT J.J. - C.R. Paris 249(1959) 1987.
- [50] STRANSKI I.N. - Z. phys. Chem. 136(1928) 259.
- [51] STRANSKI I.N. - Z. phys. Chem. B17 (1932) 127.
- [52] GYULAI Z. - Z. Physik 125 (1948) 1.
- [53] BETHGE H., FRÖHLICH F. - Phys. Stat. Sol. 3 (1963) 55.
- [54] NEUHAUS A. - Adsorption et Croissance Cristalline, CNRS Paris (1965) 136.
- [55] SAMPSON J.L., Mc CARTHY K.A. - J. Appl. Phys. 34 (1963) 142.
- [56] JOHNSEN A. - Wachstum und Auflösung der Kristalle, Engelmann, Leipzig (1910).

- [57] ARTEMIEW D.N. - Z. Krist. 48 (1911) 417.
- [58] NEUHAUS A. - Z. Krist. 68 (1928) 15.
- [59] SCHÜZ W. - Thèse, Tübingen (1963).
- [60] SCHÜZ W. - 7e Séminaire de la Schlucht Nancy (1964).
- [61] SPANGENBERG K. - Z. Krist. 59 (1924) 383.
- [62] FOLLENIUS M. - Thèse, Strasbourg (1958).
- [63] KERN R., MATTERN G. - Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 86 (1963) 427.
- [64] Handbook of Chemistry and Physics, 42 ème ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (1960).
- [65] HARTMAN P. - Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 82 (1959) 158.
- [66] MADELUNG E. - Phys. Z. 19 (1918) 524.
- [67] BRANDES H., VOLMER M. - Z. phys. Chem. 155 (1931) 466.
- [68] LACMANN R. - Adsorption et Croissance Cristalline, CNRS, Paris (1965) 195.
- [69] BORN M., STERN O. - Ber. Berliner Akad. 48 (1919) 901.
- [70] ENGELHARDT W.v. - Adsorption et Croissance Cristalline, CNRS, Paris (1965) 119.
- [71] PRECKSHOT G.W., BROWN G.G. - Ind. Engin. Chem. 44 (1942) 1314.
- [72] CHATTERJI A.C., SINGH R.N. - J. Phys. Chem. 62 (1958) 1408.
- [73] BENNEMA P. - 7e Séminaire de la Schlucht Nancy (1964).
- [74] BENNEMA P. - Thèse, Groningen (1965).
- [75] BOOTH A.H., BUCKLEY H.E. - Nature 169 (1952) 367.
- [76] BENNEMA P., KERN R. - en préparation.
- [77] CHERNOV A. - Sov. Phys. Crist. 8 (1964) 401.
- [78] BERG W.F. - Proc. Roy. Soc. A 164 (1933) 79.
- [79] BOSCHER J., GOLDSZTAUB S. - C.R. Paris 253 (1961) 774.
- [80] GOLDSZTAUB S., QUIVY M. - C.R. Paris 255 (1962) 1133.
- [81] KLEBER W. - Z. phys. Chem. 206 (1957) 327.
- [82] KLEBER W. - Z. Krist. 109 (1957) 115.
- [83] KLEBER W. - Neues. J b. Miner. Monatsh. 1 (1964) 1.
- [84] HILLE M., JENTSCH C., STRANSKI I.N. - Z. Naturforsch. 19 a (1964) 133
- [85] LUCK W. - Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69 (1965) 626.
- [86] BIENFAIT M., BOISTELLE R., KERN R. - Adsorption et Croissance Cristalline, CNRS, Paris (1965) 515.
- [87] BIENFAIT M., BOISTELLE R., KERN R. - C.R. Paris 256 (1963) 2189.
- [88] BOISTELLE R., GINDT R., KERN R., WEISS R., CHARÛIT P., - Bull. Soc. Lor. Sci. 3 (1962) 1.

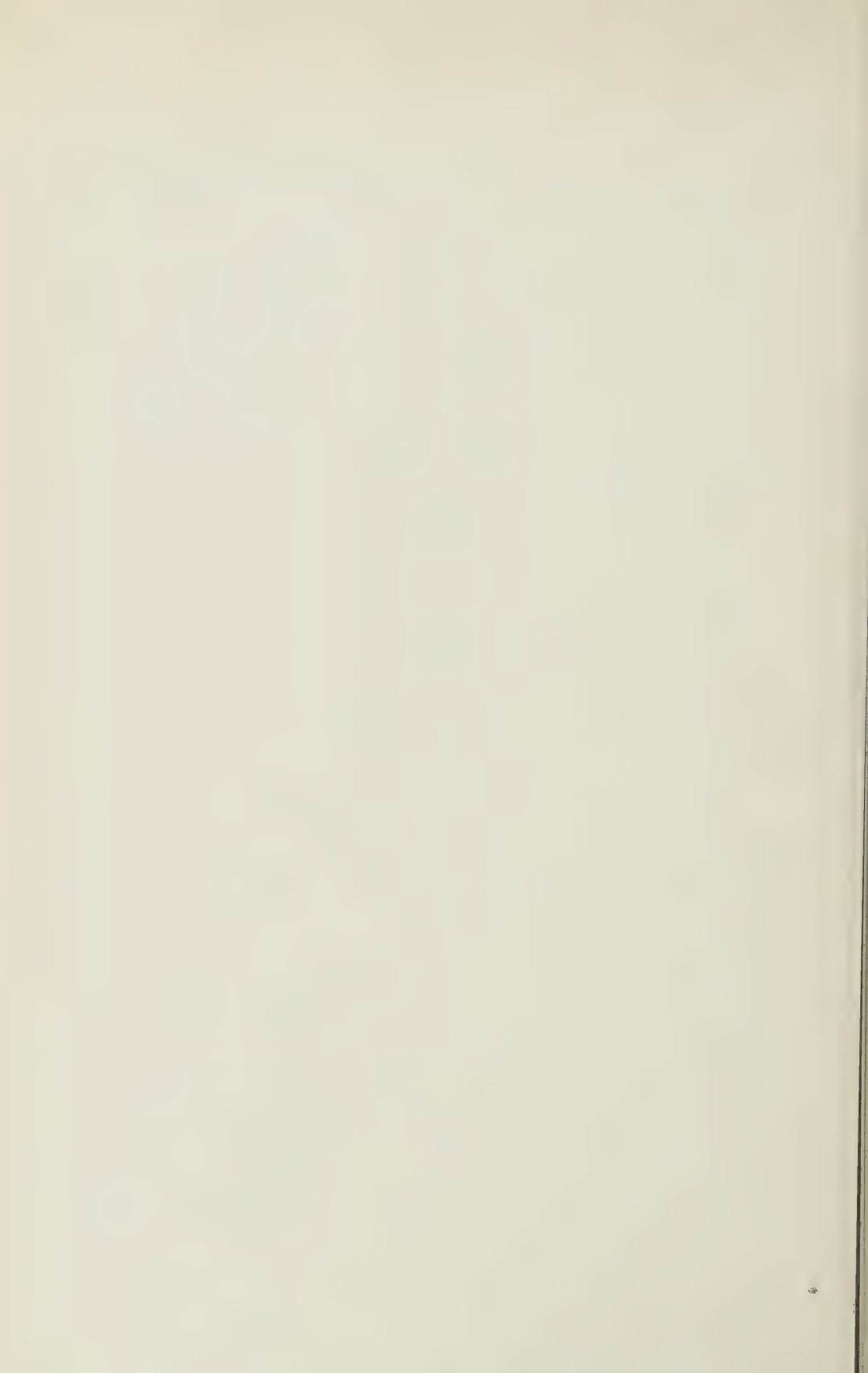
- [89] BOISTELLE R., KERN R., WEISS R. - C.R. Paris 254 (1962) 1829.
- [90] BIENFAIT M., BOISTELLE R., KERN R. - C.R. Paris 258 (1964) 880.
- [91] REDOUTE M., BOISTELLE R., KERN R. - C.R. Paris 260 (1965) 2167.
- [92] MATTERN G. - D.E.S. Nancy (1964).
- [93] REDOUTE M. - D.E.S. Nancy (1963).
- [94] BIENFAIT M., BOISTELLE R., KERN R. - Adsorption et Croissance Cristalline, CNRS, Paris (1965) 577.
- [95] REDOUTE M. - Thèse d'Universite, Nancy (1966).
- [96] KERN R., TILLMANN M. - C.R. Paris 236 (1953) 942.
- [97] WELLS A.F. - Structural Inorganic Chemistry, 2ème éd., Clarendon Press, Oxford (1950) 270.
- [98] PALM J.H., Mc GILLAVRY C.H. - Acta Cryst. 16 (1963) 963.
- [99] FENIMORE Ch. P., THRAILKILL A. - J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 2714.
- [100] DAMM K., WEISS A. - Z. Naturforsch. 10b (1955) 534.
- [101] BERNSTEIN H.J., MARTIN W.H. - Trans. Roy. Soc. Canad. 31 (1937) 95.
- [102] DEFIVES M. - D.E.S. Lille (1963).
- [103] BRAUNE H., ENGELBRECHT G. - Z. phys. Chem. B 11 (1931) 409.
- [104] KRISHNAMURTI D. - Indian J. Phys. 6 (1931) 7.
- [105] Mac GILLAVRY C.H., de WILDE J.H., BIJVOET J.M. - Z. Krist. 100 (1938) 212.
- [106] DAMM K., WEISS A. - Z. Naturforsch. 10b (1955) 535.
- [107] BONSDORFF P.A.v. - Ann. Phys. Chem. 17 (1829) 115.
- [108] GROTH P. - Chemische Krystallographie, Engelmann, Leipzig 1 (1906) 420.
- [109] OKAYA Y.a. - Coll. Acta Cryst. 10 (1957) 798.
- [110] Van DAMME - Van WEELE M.A. - Thèse, Hengelo (1965).
- [111] COOKE E.G. - Symposium on Theory and Technology of Cristallization, Leipzig (1964).
- [112] Structure Reports 11 (1947-48) 421.
- [113] STEINKE U. - Z. anorg. allgem. Chem. 317 (1962) 186.
- [114] NEELS H., STEINKE U. - Freiburger Forsch. A 267 (1963) 433.
- [115] HILLE M., JENTSCH Ch. - Z. Krist. 118 (1963) 283.
- [116] HILLE M., JENTSCH Ch., STRANSKI I.N. - Z. Naturf. 19a (1964) 133.
- [117] HILLE M., JENTSCH Ch. - Z. Krist. 120 (1964) 323.
- [118] BIENFAIT M., KERN R., MUTAFTSCHIEV B. - Z. Krist. 120 (1964) 466.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
I - INTRODUCTION	9
I.1 - Faciès d'équilibre, faciès de croissance	9
I.2 - Faciès de croissance et sursaturation	11
I.3 - Faciès de croissance et adsorption étrangère	11
II - DONNEES EXPERIMENTALES SUR FACIES DE CROISSANCE ET SURSATURATION. Halogénures alcalins du type NaCl	17
II.1 - Introduction	17
II.2 - Résultats qualitatifs	19
II.2.1 - Phénomènes types	19
II.2.1.1 - Cristaux < 1/10 mm	19
II.2.1.2 - Cristaux > 1/10 mm	20
II.2.2 - Etat des surfaces	20
II.3 - Résultats quantitatifs	21
II.3.1 - Sursaturation critique	21
II.3.2 - Vitesses de croissance	24
II.3.3 - Les dispositifs expérimentaux	28
II.3.3.1 - Mesure de β_c par variation de tempé- rature	28
II.3.3.2 - Mesure de β_c à température constante...	29
II.3.3.3 - Mesure des vitesses absolues de crois- sance	30
II.4 - Conclusion	31

	Pages
III - INTERPRETATION DU CHANGEMENT DE FACIES $\{110\} \longrightarrow \{111\}$ EN MILIEU PUR	33
III.1 - Existence de couches sur les faces (100) et (111) des cristaux du type NaCl en solution	33
III.1.1 - Structure de surface et couches sur (100) et (111)	33
III.1.2 - Energies spécifiques de lisière en phase vapeur	35
III.1.3 - Energies spécifiques de lisière en solution	36
III.1.3.1 - Expression de l'énergie spécifique de lisière	36
III.1.3.2 - Evaluation des différentes grandeurs de l'équation (1)	37
III.1.3.3 - Valeurs des énergies spécifiques de lisière en solution	41
III.1.4 - Conclusion	41
III.2 - Mécanisme de croissance des faces (100) et $(111)_2$...	42
III.2.1 - Interprétations possibles du changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$	42
III.2.1.1 - Croissance par germination bidimensionnelle	42
III.2.1.2 - Croissance par dislocations	43
III.2.2 - Croissance dendritique	47
III.2.3 - La dégénérescence des faces	47
III.3 - Interprétations plus anciennes du changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$	48
III.4 - Conclusion	49
IV - LES MORPHODROMES DE NaCl ET L'ADSORPTION D'IONS ETRANGERS	51
IV.1 - Les morphodromes type CdCl_2	52
IV.1.1 - Résultats expérimentaux	52
IV.1.2 - Interprétation du changement de faciès $\{100\} \longrightarrow \{111\}$	54
IV.2 - Les morphodromes type $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	57

	Pages
IV.2.1 - Croissance de NaCl en présence de glycolle	58
IV.2.1.1 - Résultats expérimentaux	58
IV.2.1.2 - Interprétation du changement de faciès {100} $\longrightarrow$ {110}	60
IV.2.2 - Croissance de NaCl en présence de chlorure mercurique	63
IV.2.2.1 - Résultats expérimentaux	63
IV.2.2.2 - Structure cristalline des chloromercu- rates	66
IV.2.2.3 - Interprétation du changement de faciès {100} $\longrightarrow$ {110}	67
IV.3 - Les morphodromes type $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	70
IV.3.1 - Résultats expérimentaux	70
IV.3.2 - Interprétation des changements de faciès	71
IV.4 - Les morphodromes type $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	72
IV.4.1 - Résultats expérimentaux	72
IV.4.2 - Interprétation du changement de faciès	75
IV.4.3 - Action simultanée des ions ferro et ferricyanure	77
IV.4.4 - Action réciproque de NaCl sur le faciès des cristaux de ferro et ferricyanure	77
IV.5 - Les décroissances concaves de NaCl	79
IV.6 - Conclusion	82
V - CONCLUSION	85
APPENDICES	87
BIBLIOGRAPHIE	93



DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

"PRODUCTION D'ULTRA VIDE DANS DES SYSTEMES DE
PETITES DIMENSIONS"

Vu et approuvé
Nancy, le 24 Mars 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. AUBRY

Vu
et permis d'imprimer :
Nancy, le 25 Mars 1966
Le Recteur de l'Académie de Nancy
Président du Conseil de l'Université
P. IMBS

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 311

1967

